



ECOLE DES MINES
DE PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
Spécialité Sciences et Génie des Matériaux

présentée et soutenue publiquement par

Arnaud GROSJEAN

le 4 novembre 2004

**Etude et réalisation par coulage en bande et
co-frittage de cellules de pile à combustible à oxydes
solides**

Directeur de thèse : Alain THOREL

Jury

| | | |
|-----------------------|-------------------|---|
| M. J.C. GRENIER | Président du jury | ICMCB – Université de Bordeaux, CNRS |
| M. C. MONTY | Rapporteur | PROMES – CNRS Odeillo |
| M. C. PIJOLAT | Rapporteur | Centre SPIN – Ecole des Mines de Saint-Etienne |
| M. G. CABOCHE | Examineur | LRRS – Université de Bourgogne |
| Mme. F. LEFEBVRE-JOUD | Examineur | LITEN – CEA Grenoble |
| M. O. SANSÉAU | Membre invité | Centre de Recherche d'Aubervilliers – Rhodia |
| M. A. THOREL | Examineur | Centre des Matériaux – Ecole des Mines de Paris |

Centre des Matériaux P. M. Fourt
Ecole des Mines de Paris

Avant de vous exposer le travail réalisé dans le cadre de ma thèse effectuée au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris, je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué, de près ou de loin, au bon déroulement de celle-ci. Dans un premier temps, merci à Monsieur Jean-Pierre Trottier, directeur du Centre des Matériaux, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Claude Grenier d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements vont à Messieurs Claude Monty du laboratoire PROMES d'Odeillo et Christophe Pijolat du centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne qui ont rapporté mon travail. Je souhaite remercier les autres membres de mon jury : Monsieur Gilles Caboche du Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides de Dijon, Madame Florence Lefebvre-Joud du LITEN du CEA Grenoble et Monsieur Olivier Sanséau du Centre de Recherche d'Aubervilliers de Rhodia.

Un grand merci à Monsieur Alain Thorel pour m'avoir encadré tout au long de cette étude et pour m'avoir permis de partir quelques mois dans le prestigieux laboratoire de microscopie qu'est le National Center for Electron Microscopy du Lawrence Berkeley National Laboratory.

Durant ces quelques années, j'ai travaillé au quotidien avec les autres membres de mon groupe. Ces collaborations ont été très enrichissantes, tant au niveau professionnel qu'au niveau humain. Olivier est celui qui m'aura initié au coulage en bande. Merci à Marie-Hélène qui m'a aidé pour les mesures électriques et qui m'a soutenu durant la période délicate de rédaction. Je ne peux pas oublier celui qui m'a fait découvrir le merveilleux monde de la 3D et qui m'a idéalement secondé durant toutes les étapes de ma thèse : René. Sans lui, je n'aurais certainement pas pu réaliser de mesures électriques sur mes cellules et mes dernières manips auraient été difficiles.

L'aboutissement de ce travail est également le fruit de plusieurs collaborations avec des laboratoires extérieurs. Je souhaite tout d'abord citer les interactions fortes avec le Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides de Dijon et son équipe dynamique et enthousiaste : un grand merci à vous, Gilles et Lionel, pour la magnifique poudre que vous m'avez fournie. J'exprime également ma gratitude à tous les membres du National Center for Electron Microscopy pour leur disponibilité et leur gentillesse. Je tiens en particulier à remercier Ulrich Damen pour avoir mis à ma disposition les moyens colossaux dont dispose son laboratoire. Merci aussi à Mimo qui m'a encadré durant mon séjour, qui s'est occupé de moi au quotidien et qui m'a formé au FIB. Enfin merci à Alfredo pour avoir guidé mes premiers pas en microscopie électronique en transmission.

Je tiens aussi à noter ici l'importance qu'a eu le GDR ITSOFC 700 lors de ma thèse ; les réunions auxquelles j'ai assistées m'ont beaucoup apporté et m'ont permis de rencontrer la majorité des acteurs français dans le domaine des SOFC. C'est donc tout naturellement que je félicite et remercie toute l'équipe de l'ICMCB pour avoir été les organisateurs et les meneurs de ce GDR.

Des collaborations internes ont bien évidemment été nécessaires pour mener à bien cette thèse. Je pense notamment au personnel de l'atelier qui a toujours été disponible et, à Jo et Alain qui m'ont fourni tout le matériel électronique dont j'avais besoin. Greg n'est pas en reste puisqu'il m'a aidé à régler de nombreux problèmes informatiques et à contribuer à mon perfectionnement en tant qu'apprenti bidouilleur. Je tiens aussi à noter l'aide précieuse de Maria lors de mes observations au MEB.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué à la mise en place *rapide* de mon montage sous hydrogène, grâce à elles, j'ai pu décompresser durant ma rédaction en faisant encore quelques manips.

Durant ces quatre années, j'ai également eu la chance de croiser la route de personnes qui sont devenues des amis :

- Je commencerai par Gouby ; nous avons fait nos premiers pas au centre pratiquement ensemble. Il a été et est encore maintenant un précieux conseiller technique dans le domaine du "cinéma à la maison". Nous avons également partagé de nombreux repas délicieux à la SNECMA : vive le stand grill et les glands ! Nous allons maintenant nous retrouver souvent grâce à la "boiteX en direct" pour des parties endiablées. Attention à tes arrières Fred, j'arrive!!!
- Passons maintenant à Julien, il m'a fait découvrir de sympathiques bières dans le fameux pub "grenouille et rôti de bœuf". Je suis aussi devenu fan de plusieurs groupes de rock tout à fait géniaux. Merci pour tout cela et pour toutes nos soirées passées et futures.
- Il y a aussi Paulo, un Breton, un vrai qui fait du bateau et tout et tout. Tout comme moi, il n'a pas touché à la mécanique, je me suis donc senti un peu moins isolé au milieu de ces "casseurs d'éprouvettes".
- Une touche féminine maintenant : Sophie. Elle a été une excellente confidente pendant ces quelques années et reste une amie même si de nombreux kilomètres nous séparent. Grâce à elle j'ai aussi été sensibilisé au monde des gommages et du coloriage de carré ;-).
- Pour finir Thierry, très certainement celui qui aura mis le plus à profit mon initiation à Lightwave. Ce fut un réel plaisir de lui rendre service. Merci pour toutes ces petites soirées qui auront ponctuées nos années de thèse, merci aussi pour ces nombreux mois de covoiturage qui nous auront permis de discuter de tout et de rien.

Je ne peux pas oublier les Montpelliérains : les membres du noyau dur mais aussi les nombreuses pièces rapportées. Avoir gardé le contact avec eux a été très important pour moi. Merci donc à vous tous : Binôme, Fred, Seb, Stéphane, Stéphanie, Jérémy, Rozenn et Valérie. Nos nombreuses réunions au ski, nos virées annuelles à la mer plate et nos pas assez nombreuses soirées jeux ont été à chaque fois des moments inoubliables. J'espère qu'on ne se perdra jamais de vue.

Si j'ai pu réaliser ce cursus c'est sans aucun doute grâce à mes parents qui ont tout donné pour que j'en arrive où j'en suis actuellement. Je leur serai éternellement reconnaissant d'avoir cru en moi et pour tout l'amour qu'ils m'ont donné.

Pour finir, je remercie chaleureusement et affectueusement une personne qui aura compté énormément pour moi pendant deux années. Elle m'a accueilli dans sa vie et m'a supporté pendant la dernière étape de ce travail même si cela ne devait pas être agréable tous les jours. Je lui dois très certainement les meilleurs moments de ma vie. Elle m'a changé et m'a permis d'améliorer certains côtés de ma personnalité. Un grand merci à toi Cécile. Même si nous empruntons maintenant des chemins différents, je garderai toujours une place privilégiée pour toi au fond de mon cœur.

Table des matières

INTRODUCTION

vii

partie A LES PILES A COMBUSTIBLE A OXYDE SOLIDE : DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT 1

| | | |
|-----------|---|-----------|
| I | Description des SOFC | 3 |
| I.1 | Historique | 3 |
| I.2 | Fonctionnement | 4 |
| I.2.1 | Principe de fonctionnement | 4 |
| I.2.2 | Réaction dans le cas de l'hydrogène | 4 |
| I.2.3 | Origine de la force électromotrice | 5 |
| I.2.4 | Cellule en fonctionnement | 6 |
| I.3 | Matériaux utilisés | 9 |
| I.3.1 | Electrolyte | 9 |
| I.3.2 | Anode | 14 |
| I.3.3 | Cathode | 16 |
| II | Configurations de cellule et procédés d'élaboration utilisés possibles | 21 |
| II.1 | Différentes configurations | 21 |
| II.2 | Procédés d'élaboration utilisés | 24 |
| II.2.1 | Méthodes chimiques | 24 |
| II.2.2 | Méthodes physiques | 26 |
| II.2.3 | Méthodes céramiques | 27 |

partie B ELABORATION : COULAGE EN BANDE ET CO-FRITTAGE 29

| | | |
|------------|--|-----------|
| III | Elaboration d'une cellule élémentaire | 31 |
| III.1 | Composition des barbotines | 31 |
| III.1.1 | Stabilité | 32 |
| III.1.2 | Constituant | 32 |
| III.1.3 | Homogénéisation | 37 |
| III.2 | Coulage en bande | 37 |
| III.2.1 | Banc et supports de coulage | 38 |
| III.2.2 | Paramètres de coulage | 39 |
| III.2.3 | Gélification des bandes | 39 |
| III.3 | Mise en forme et séchage | 40 |
| III.3.1 | Technique de séchage | 40 |
| III.3.2 | Mécanisme de séchage | 41 |
| III.4 | Co-frittage | 42 |
| III.5 | Conclusion | 43 |

| | | |
|--|--|----------------|
| IV | Caractérisation des cellules | 45 |
| IV.1 | Microscopie optique et microscopie électronique à balayage | 45 |
| IV.2 | Microscopie électronique en transmission | 46 |
| IV.2.1 | Préparation des échantillons | 46 |
| IV.2.2 | Mise en œuvre de la Microscopie Electronique en Transmission | 50 |
| IV.3 | Mesures électriques | 51 |
| IV.3.1 | En courant alternatif : spectroscopie d'impédance | 51 |
| IV.3.2 | En courant continu | 54 |
| partie C PERFORMANCES DES CELLULES - OPTIMISATION DES MICROSTRUCTURES ET DU PROCÉDE | | 61 |
| V | Résultats obtenus initialement et analyse des problèmes | 63 |
| V.1 | Cellules obtenues au début de l'étude | 63 |
| V.1.1 | Point sur le procédé | 63 |
| V.1.2 | Performances électriques | 64 |
| V.1.3 | Analyse des causes | 65 |
| V.2 | Analyse microstructurale des cellules après élaboration et caractérisation électrique . . | 67 |
| V.2.1 | Observations MEB | 67 |
| V.2.2 | Diffraction des rayons X | 68 |
| V.2.3 | Analyse en microscopie électronique en transmission | 70 |
| V.2.4 | Caractérisation de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance | 78 |
| VI | Modification de la microstructure des cellules et utilisation de nouveaux matériaux | 87 |
| VI.1 | Amélioration de la tenue mécanique | 87 |
| VI.1.1 | Influence de l'épaisseur des électrodes | 88 |
| VI.1.2 | Réalisation d'une anode bi-couches | 89 |
| VI.1.3 | Amélioration de l'interface électrolyte-anode | 91 |
| VI.2 | Vieillessement de l'anode | 94 |
| VI.2.1 | Cinétique de vieillissement | 94 |
| VI.2.2 | Modification de la microstructure de l'anode | 97 |
| VI.3 | Diminution de la température de frittage | 99 |
| VI.3.1 | Utilisation d'agents de frittage | 100 |
| VI.3.2 | Utilisation de nano poudre de zircone | 103 |
| VI.4 | Utilisation de la cérine dopée gadolinium | 110 |
| VI.4.1 | Introduction de GDC dans la cathode | 110 |
| VI.4.2 | Introduction dans l'électrolyte | 111 |
| VI.4.3 | Conclusion sur l'utilisation de la cérine | 114 |
| VI.5 | Conclusion sur les diverses modifications apportées au procédé | 114 |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES | | 119 |
| ANNEXES | | 125 |
| A | Analyse d'image | 127 |
| B | Notation de Kröger-Vink | 131 |

INTRODUCTION

Depuis le début de l'ère industrielle, l'énergie est majoritairement obtenue à partir de combustibles fossiles : charbon, gaz naturel et pétrole. Ce n'est que depuis la deuxième moitié du XX^{ème} siècle que d'autres sources d'énergie sont utilisées, comme par exemple l'énergie solaire, l'énergie éolienne et l'énergie nucléaire. Cette diversification est la conséquence de plusieurs facteurs. Tout d'abord, les pays non producteurs de combustible fossile ont désiré obtenir leur indépendance énergétique pour ne plus subir les variations importantes des cours de ces matières premières, ce qui permet de stabiliser l'économie plus facilement. D'autre part, les réserves en combustible fossile ne sont pas illimitées, et la vitesse de renouvellement est beaucoup plus lente que celle de la consommation. Par conséquent, il sera nécessaire avant la fin du siècle de changer à l'échelle mondiale les habitudes en terme de production d'énergie. Enfin, la prise de conscience générale des problèmes liés à la pollution de l'écosystème pousse les pays industrialisés à prendre des mesures pour diminuer la quantité de rejets néfastes pour l'environnement (gaz à effet de serre, polluant pour les sols et les eaux...).

D'après les experts, les réserves en combustibles fossiles pourront combler les demandes pendant quelques dizaines d'années. Cette estimation est faite en intégrant la consommation actuelle et son évolution si les habitudes restent inchangées. C'est pourquoi des études destinées à améliorer les performances des systèmes actuels sont en cours. En effet, si les rendements sont augmentés, alors les réserves naturelles pourront être utilisées pendant une période plus longue. Une autre façon de solutionner le problème est de mettre au point de nouvelles techniques de production plus propres qui utilisent ou non les mêmes carburants.

Les piles à combustible font partie de ces nouvelles techniques. Le principe de fonctionnement de ces objets est d'une nature radicalement différente en comparaison des moteurs thermiques qui transforment l'énergie chimique, obtenue par la combustion, en énergie électrique, au moyen d'une étape mécanique. C'est cette dernière étape qui limite fortement le rendement des moteurs à explosion. Dans le cas des piles à combustible, on s'affranchit de cette étape mécanique et l'énergie chimique est directement transformée en énergie électrique. Le rendement théorique de ces systèmes est donc bien meilleur. Le principe de fonctionnement est simple : une pile à combustible est alimentée à l'aide d'un gaz combustible et d'un gaz comburant, la réaction d'oxydation se produit par l'intermédiaire de l'empilement anode/électrolyte/cathode et une différence de potentiel électrique est créée aux bornes de la pile.

Il existe différents types de piles à combustible, selon la nature de l'électrolyte de la pile on distingue :

- **les piles alcalines** (AFC : Alkaline Fuel Cell) : l'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ;
- **les piles à acide phosphorique** (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell) : l'acide phosphorique tient le rôle d'électrolyte ;
- **les piles à carbonate fondu** (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell) : dans ce cas, l'électrolyte est un carbonate alcalin fondu contenu dans une matrice ;
- **les piles protoniques à polymère** (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell) : ce type de pile à combustible repose sur une membrane polymère échangeuse de proton comme électrolyte ;
- **les piles à méthanol direct** (DMFC : Direct Methanol Fuel Cell) : cette famille de pile repose sur le même principe que les PEMFC mais le carburant utilisé est le méthanol ; il remplace l'hydrogène ;
- **les piles à oxyde solide** (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) : c'est cette dernière famille de pile qui est étudiée dans la présente thèse ; l'électrolyte est une céramique d'oxyde.

Parmi ces différentes familles, seulement deux semblent avoir un avenir et font l'objet de nombreuses études dans la majorité des pays industrialisés. Il s'agit des PEMFC et des SOFC. A l'aide de ces deux types de pile à combustible, il est possible de produire des générateurs de courant couvrant une plage de puissance très étendue : de quelques watts à plusieurs mégawatts. De plus, les générateurs sont destinés aussi bien à des applications stationnaires qu'à des applications mobiles.

C'est dans cette dynamique de recherche que s'inscrit ce travail. Il fait suite à une première étude qui avait pour objectif de mettre au point un procédé d'élaboration de cellules de piles à combustible à oxydes solides par coulage en bande et co-frittage. Certaines limitations ont toutefois été imposées par les partenaires industriels lors du développement : l'utilisation de l'eau comme solvant pour les barbotines et un unique cycle de co-frittage des différentes couches. De plus, il était convenu de n'utiliser que les matériaux classiques des SOFC : la zircone yttrée (YSZ), le nickel et le manganite de lanthane dopé au strontium (LSM). La technique obtenue est employée dans la présente étude. Les premières cellules obtenues présentaient une densité de puissance inférieure à celle attendue d'un ordre de grandeur : quelques dizaines de mW.cm^{-2} au lieu de quelques centaines de mW.cm^{-2} . L'objectif de cette thèse est par conséquent, l'amélioration des performances et pour y parvenir, il sera donc primordiale d'identifier les causes de ces mauvaises performances.

Première partie

LES PILES A COMBUSTIBLE A
OXYDE SOLIDE : DESCRIPTION ET
FONCTIONNEMENT

Chapitre I

Description des SOFC

Sommaire

| | | |
|------------|-------------------------------------|----------|
| I.1 | Historique | 3 |
| I.2 | Fonctionnement | 4 |
| I.2.1 | Principe de fonctionnement | 4 |
| I.2.2 | Réaction dans le cas de l'hydrogène | 4 |
| I.2.3 | Origine de la force électromotrice | 5 |
| I.2.4 | Cellule en fonctionnement | 6 |
| I.3 | Matériaux utilisés | 9 |
| I.3.1 | Electrolyte | 9 |
| I.3.2 | Anode | 14 |
| I.3.3 | Cathode | 16 |

I.1 Historique

Le principe de fonctionnement des piles à combustible fut découvert en 1838 par Christian Friedrich Schoenbein, mais c'est Sir William Grove qui est considéré comme le père de ces systèmes ¹. C'est lui qui réalisa en 1839 le premier prototype de pile et qui en fit une démonstration publique. Cette première pile utilisait l'acide sulfurique comme électrolyte et le platine comme matériau d'électrodes. Après ces premières recherches sur les piles, il n'y eut pas de développements importants pendant près d'un siècle.

En 1953, Francis T. Bacon réalisa la première pile utilisant un électrolyte alcalin et des électrodes en nickel et oxyde de nickel. C'est ce prototype qui a convaincu la NASA d'équiper de piles tous les modules habités des programmes Gemini et Apollo dans les années 60. Ce sont encore aujourd'hui les piles à combustible qui sont utilisées dans les navettes américaines.

Le choc pétrolier de 1973 a été un catalyseur pour le lancement de nouveaux programmes de recherches en Europe, au Japon et en Amérique du Nord. Cependant, dans les années 80, les recherches menées en Europe diminuent considérablement alors que le Japon et l'Amérique du Nord poursuivent leurs efforts. Il faut attendre les années 90, avec la prise de conscience des différents problèmes écologiques, la diminution des réserves en énergies fossiles et les progrès de la recherche, pour que de nouveaux programmes soient lancés en Europe.

¹[GROVE, 1839]

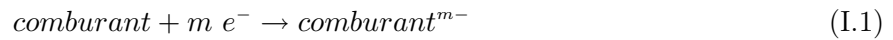
I.2 Fonctionnement

I.2.1 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible permet de transformer l'enthalpie libre d'une réaction d'oxydation en énergie électrique. L'élément de base d'une pile à combustible est la cellule élémentaire constituée de trois couches :

- une anode,
- une cathode,
- un électrolyte purement ionique.

C'est au travers de l'empilement de ces trois éléments que la réaction d'oxydation a lieu. Le carburant, espèce réductrice, est approvisionné du côté de l'anode, alors que le comburant, l'oxydant, se trouve du côté de la cathode. Dans le cas des SOFC, c'est le comburant qui traverse l'électrolyte pour réagir avec le carburant. Pour ce faire, l'oxygène doit se réduire pour donner naissance aux ions oxonium qui peuvent traverser le conducteur purement ionique qu'est l'électrolyte :



L'espèce électrochimiquement active, le comburant, n'est pas présente avec la même concentration du côté anodique et du côté cathodique. C'est cette différence d'activité chimique qui est à l'origine de la différence de potentiel électrique aux bornes d'une cellule.

I.2.2 Réaction dans le cas de l'hydrogène

Les SOFC permettent de transformer l'enthalpie libre de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (Réaction I.2) en énergie électrique.



Cette réaction ne se produit pas directement de cette façon ; elle correspond à la somme des différentes réactions ayant lieu aux électrodes. Tout d'abord à la cathode :



Puis à l'anode :



Il y a réduction de l'oxygène à la cathode (Réaction I.3) ; les ions ainsi créés diffusent à travers l'électrolyte afin de réagir avec le carburant à l'anode (Réaction I.4). Le principe de fonctionnement est schématisé par la Figure I.1.

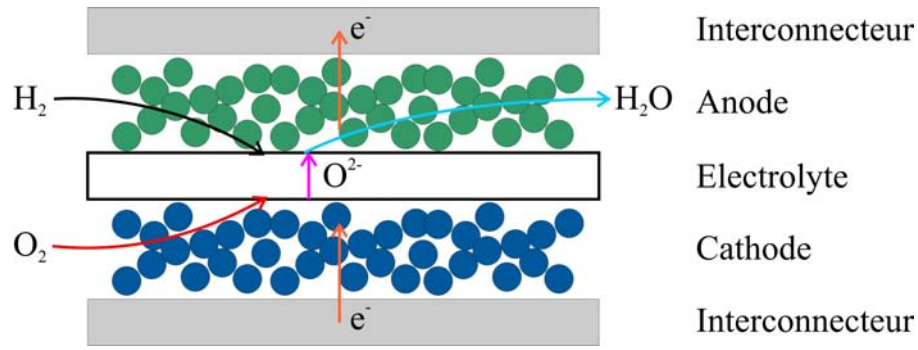


FIG. I.1 – Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

I.2.3 Origine de la force électromotrice

En plaçant la cellule dans les conditions d'utilisation (température T , pressions partielles d'oxygène $p_{O_2}^C$ et $p_{O_2}^A$ respectivement à la cathode et à l'anode) mais en la laissant toutefois en circuit ouvert, le système cellule/ compartiments gazeux se trouve alors à l'équilibre thermodynamique. Il y a de chaque côté de l'électrolyte équilibre entre l'oxygène gazeux et les ions oxygène (Figure I.2).

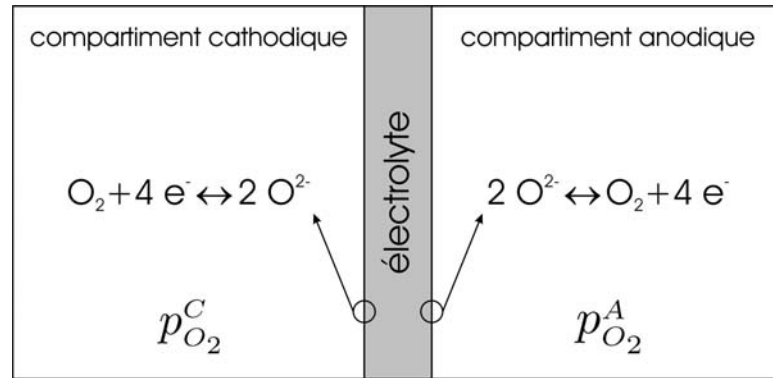


FIG. I.2 – Environnement en oxygène d'un électrolyte et équilibres aux interfaces

Il est possible d'exprimer la différence de potentiels électriques présente entre les deux faces d'un électrolyte en fonction des pressions partielles d'oxygène.

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_{O^{2-}} &= \mu_{O^{2-}} - 2\mathcal{F}\varphi^{ES} \\ \tilde{\mu}_{O_2} &= \mu_{O_2} \\ \tilde{\mu}_{e^-}^{A/C} &= \mu_{e^-}^{A/C} - \mathcal{F}\varphi^{A/C}\end{aligned}$$

Avec : $\tilde{\mu}$, le potentiel électrochimique
 μ , le potentiel chimique
 φ , le potentiel électrique
et \mathcal{F} , la constante de Faraday

Ecriture aux interfaces des réactions redox à l'équilibre :

$$\begin{cases} \mu_{O_2}^C + 4\tilde{\mu}_{e^-}^C &= 2\tilde{\mu}_{O^{2-}}^C \\ \mu_{O_2}^A + 4\tilde{\mu}_{e^-}^A &= 2\tilde{\mu}_{O^{2-}}^A \end{cases} \quad (I.5)$$

L'électrolyte solide étant un conducteur ionique, on a donc :

$$\begin{aligned} \text{Grad } C_{O_2-} &= 0 \\ \Longleftrightarrow \quad \mu_{O_2-}^C &= \mu_{O_2-}^A \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

En combinant les équations I.5 et I.6 et en remplaçant les potentiels électrochimiques par la somme des potentiels chimiques et électriques, on obtient :

$$\begin{cases} \mu_{O_2}^C + 4\mu_{e-}^C - 4\mathcal{F}\varphi^C &= 2\mu_{O_2-}^{ES,C} - 4\mathcal{F}\varphi^{ES,C} \\ \mu_{O_2}^A + 4\mu_{e-}^A - 4\mathcal{F}\varphi^A &= 2\mu_{O_2-}^{ES,A} - 4\mathcal{F}\varphi^{ES,A} \\ \mu_{O_2-}^{ES,A} = \mu_{O_2-}^{ES,C} &\text{et } \tilde{\mu}_{O_2-}^{ES,A} = \tilde{\mu}_{O_2-}^{ES,C} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \varphi^C - \varphi^{ES,C} &= \frac{1}{4\mathcal{F}} (\mu_{O_2}^C + 4\mu_{e-}^C - 2\mu_{O_2-}^{ES,C}) \\ \varphi^{ES,A} - \varphi^A &= \frac{1}{4\mathcal{F}} (2\mu_{O_2-}^{ES,A} - \mu_{O_2}^A - 4\mu_{e-}^A) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \varphi^{ES,A} &\simeq \varphi^{ES,C} \\ \varphi^C - \varphi^A &= \frac{1}{4\mathcal{F}} (\mu_{O_2}^C + 4\mu_{e-}^C - \mu_{O_2}^A - 4\mu_{e-}^A) \end{cases}$$

$$E^C - E^A = \frac{1}{4\mathcal{F}} (\mu_{O_2}^C - \mu_{O_2}^A) \quad (\text{I.7})$$

Avec : E^C , le potentiel de la face de cathode
et E^A , le potentiel de la face d'anode

Le potentiel chimique μ d'un constituant gazeux est fonction de sa pression p , du potentiel de référence μ_0 de ce gaz et de la pression de référence p_0 :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (\text{I.8})$$

A l'aide cette expression et de l'équation I.7, on exprime la valeur de la force électromotrice en fonction des pressions d'oxygène dans les compartiments d'électrodes.

$$fem = \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{p_{O_2}^C}{p_{O_2}^A} \quad (\text{I.9})$$

I.2.4 Cellule en fonctionnement

Lorsque la cellule débite du courant, la tension à ses bornes chute à cause de plusieurs phénomènes :

- la résistance de l'électrolyte : qui dépend de la nature de l'électrolyte et de son épaisseur,
- la surtension cathodique,
- la surtension anodique.

Ces deux surtensions sont issues des polarisations d'activation et de concentration, ainsi que des pertes ohmiques dues à la résistivité électronique des électrodes.

a) Polarisation d'activation

Pour qu'une réaction chimique ait lieu, il est nécessaire que les réactifs atteignent un certain niveau d'énergie : l'énergie requise est dite d'activation. Ceci se traduit, dans le cas des SOFC, par une polarisation d'activation η_{act} qui reflète le phénomène de transfert électronique entre le conducteur ionique et le conducteur électronique. La polarisation d'activation peut être reliée à la densité de courant i , à la densité de courant d'échange i_o et au nombre d'électrons transférés n_e à l'aide de l'équation de Butler-Volmer ² :

$$i = i_o \left\{ \exp \left(\beta \frac{n_e \mathcal{F} \eta_{act}}{RT} \right) - \exp \left(-(1 - \beta) \frac{n_e \mathcal{F} \eta_{act}}{RT} \right) \right\} \quad (I.10)$$

En prenant β , le coefficient d'échange, égal à 0,5, l'équation de Butler-Volmer se simplifie et l'on obtient l'expression suivante :

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{n_e \mathcal{F}} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{i_o} \right) \quad (I.11)$$

Considérons une cellule présentant les propriétés suivantes :

- $i_{0a} = 5300 \text{ A.m}^{-2}$,
- $i_{0c} = 2000 \text{ A.m}^{-2}$.

En appliquant l'équation I.11, on obtient le graphe de la figure I.3. L'énergie nécessaire à cette activation est déduite de la force électromotrice de la cellule, ce phénomène est donc préjudiciable aux performances de la cellule.

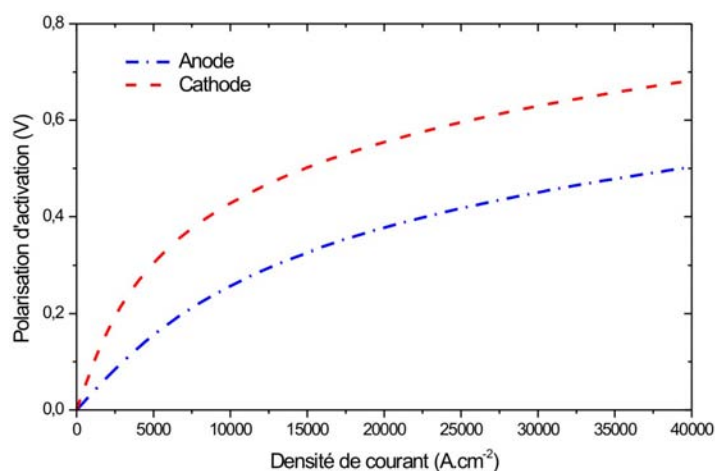


FIG. I.3 – Polarisation d'activation de l'anode et de la cathode en fonction de la densité de courant

b) Polarisation de concentration

Pour qu'une cellule soit pleinement efficace, les réactifs gazeux doivent alimenter en permanence les zones réactionnelles. Le type de diffusion gazeuse rencontré dans une électrode dépend de la taille de la porosité : lorsque celle-ci est élevée, les chocs molécule-molécule sont prépondérants et il s'agit alors d'une diffusion classique qui suit les lois de Darcy ; par contre, lorsque la porosité est de petite dimension, ce sont les chocs molécule-paroi qui deviennent majoritaires, et l'on parle alors de diffusion de Knudsen. Quand la vitesse de réaction devient trop importante, la diffusion des espèces gazeuses

²[CHAN et al., 2001]

n'est pas assez rapide et la pression partielle dans les zones réactionnelles est alors plus faible que celle du mélange d'alimentation. Cette différence entraîne une polarisation de concentration, qui se traduit comme pour la polarisation d'activation, par une baisse de la tension aux bornes de la cellule. On peut relier la valeur de polarisation aux coefficients de diffusion des différentes espèces gazeuses, à l'épaisseur des électrodes et aux pressions partielles des gaz : on obtient alors deux expressions pour la polarisation de concentration, l'une pour l'anode 3 ($\eta_{conc,a}$) et l'autre pour la cathode ($\eta_{conc,c}$) (voir figure I.4) :

$$\eta_{conc,a} = -\frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{1 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \frac{l_a}{D_{a(eff)} p_{H_2}^I} i}{1 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \frac{l_a}{D_{a(eff)} p_{H_2O}^I} i} \right) \quad (I.12)$$

$$\eta_{conc,c} = -\frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \left(\frac{\frac{p_c}{\delta_{O_2}} - \left(\frac{p_c}{\delta_{O_2}} - p_{O_2}^I \right) \exp \left(\frac{RT}{4\mathcal{F}} \frac{\delta_{O_2} l_c}{D_{c(eff)} p_c} i \right)}{p_{O_2}^I} \right) \quad (I.13)$$

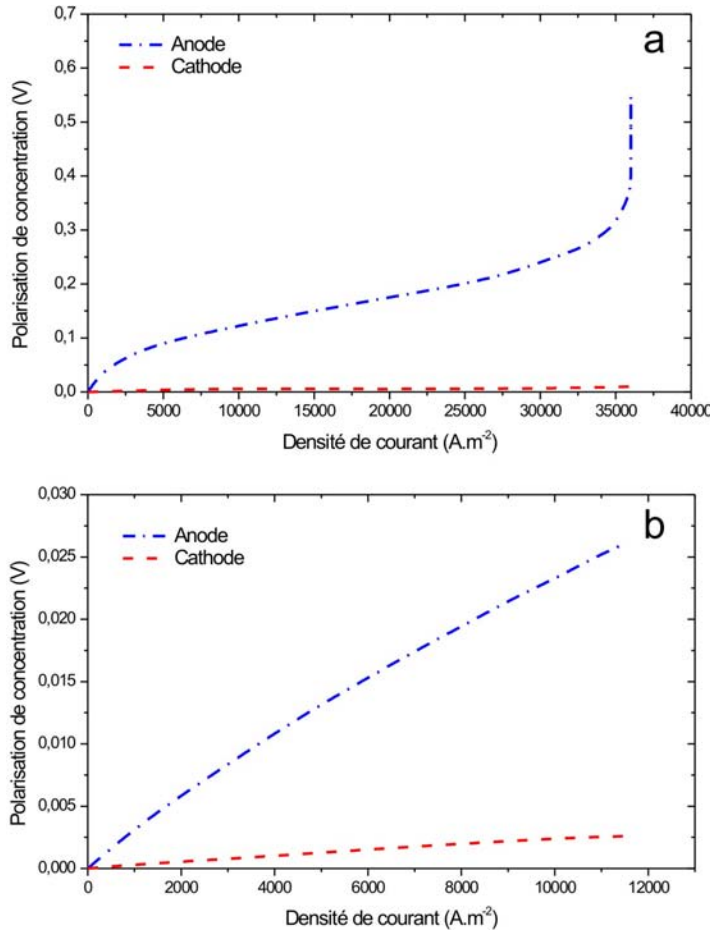


FIG. I.4 – Polarisation de concentration dans le cas d'une cellule supportée par l'anode a) et dans le cas d'une cellule supportée par l'électrolyte b)

³[CHAN et al., 2001]

c) Expression de la tension aux bornes d'une cellule en fonctionnement

En tenant compte de toutes les polarisations liées au fonctionnement d'une cellule et à la nature des matériaux, la tension aux bornes d'une cellule est relié à la densité de courant débité par l'expression suivante :

$$U(i) = fem - R_e i - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{conc,a} - \eta_{conc,c} \quad (I.14)$$

Avec : R_e , la résistance de l'électrolyte

I.3 Matériaux utilisés

I.3.1 Electrolyte

Le matériau utilisé comme électrolyte dans les SOFC doit impérativement présenter plusieurs caractéristiques :

- une haute conductibilité ionique,
- une très faible conductibilité électronique,
- une réactivité nulle sous atmosphère réductrice (face côté compartiment anodique) et oxydante (face côté compartiment cathodique).

La conductibilité électrique d'une céramique est liée à trois types de porteurs de charges : les électrons (e), les trous d'électrons (h) et les ions (i). Sa conductibilité totale est donc la somme des contributions de chaque type de porteurs :

$$\sigma = \sum_k \sigma_k \quad (I.15)$$

Avec $k = e, h, i$

A partir de ces conductibilités partielles σ_k , des nombres de transport sont définis comme suit :

$$t_k = \frac{\sigma_k}{\sigma} \quad (I.16)$$

Un matériau est considéré comme conducteur ionique pur lorsque le nombre de transport ionique t_i est supérieur ou égal à 0,99. Deux paramètres influencent la concentration de chaque porteur dans le matériau : la température et la pression des gaz. Le domaine d'ionicité ($t_i > 0,99$) est donc borné (voir figure I.5).

En tenant compte des paramètres d'utilisation d'un électrolyte, il est possible de sélectionner plusieurs matériaux remplissant le cahier des charges. Pour la présente étude, c'est la zircone qui a été retenue puisqu'elle présente les propriétés précédemment citées. Ce choix a aussi été dicté par la large utilisation de ce matériau comme électrolyte dans la majorité des élaborations de cellules de type SOFC.

a) Structure cristallographique de la zircone

L'oxyde de zirconium présente une structure de type fluorine (voir figure I.6) qui cristallise sous trois variétés allotropiques différentes :

- jusqu'à 1170°C : monoclinique (avec $a = 5,156 \text{ \AA}$, $b = 5,191 \text{ \AA}$, $c = 5,304 \text{ \AA}$ et $\beta = 98,9^\circ$)
- de 1170°C à 2370°C : quadratique (avec $a = 5,090 \text{ \AA}$ et $\frac{c}{a} = 1,018$)
- au-dessus de 2370°C jusqu'au point de fusion : cubique (avec $a = 5,124 \text{ \AA}$)

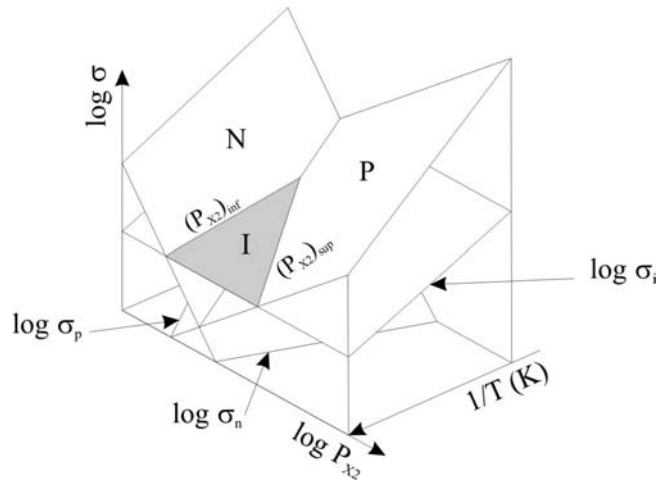


FIG. I.5 – Domaine d'ionicité I d'un matériau [DÉPORTES et al., 1994]

Avec P : domaine où la conduction est assurée par les trous d'électrons

N : domaine où la conduction est assurée par les électrons

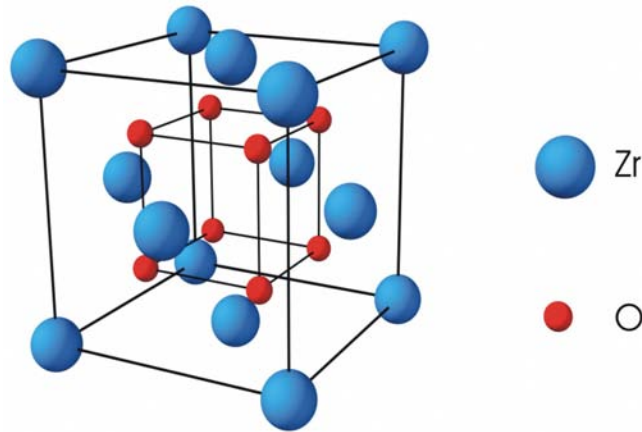


FIG. I.6 – Structure fluorine cubique

b) Conductibilité ionique

La conductibilité des ions O^{2-} d'un oxyde dépend en grande partie de la quantité de lacunes en oxygène puisque le mécanisme de diffusion associé est du type lacunaire simple (voir figure I.7).

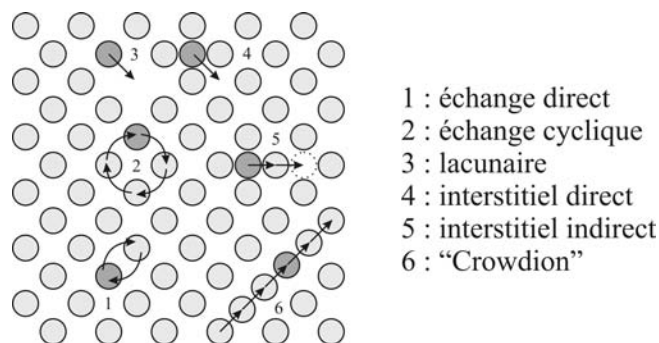


FIG. I.7 – Schéma des principaux mécanismes de diffusion [DÉPORTES et al., 1994]

Dans le cas de la zircone yttrée, on peut considérer que les lacunes en oxygène sont formées suivant un mécanisme d'échange d'oxygène entre le solide et l'atmosphère environnante :



Les lacunes de zirconium sont créées suivant un mécanisme similaire :



On peut donc écrire l'équation bilan suivante :



Cette équation décrit l'équilibre de Schottky. On peut aussi décrire la formation des lacunes d'oxygène par un mécanisme lié à l'introduction d'un dopant comme l'oxyde d'yttrium :



Malgré la double origine des lacunes d'oxygène dans le réseau, celles qui proviennent du mécanisme de Schottky sont négligeables devant celles qui sont dues au dopage. La conductibilité ionique va donc varier avec le taux de dopant introduit dans la zircone. Le gain de conductibilité n'est cependant pas constant ; lorsque le taux de dopant devient trop important, on observe une baisse de la conductibilité (figure I.8) ⁴.

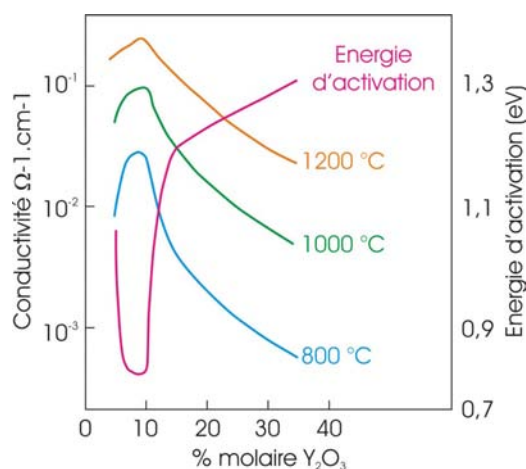


FIG. I.8 – Influence de la température et du taux de dopant sur la conductibilité de la zircone dopée [KAWADA et YOKOKAWA, 1997]

Le dopage de la zircone entraîne la création de défauts chargés de charges opposées $V_O^{\cdot\cdot}$ et Y_{Zr}' qui peuvent, lorsque leur concentration devient trop importante, interagir pour former des complexes stables. Les lacunes en oxygène sont alors piégées ⁵ et ne peuvent plus bouger dans le réseau bloquant ainsi le déplacement de l'oxygène. Cette modification de mécanisme se traduit par la rupture de pente de la courbe décrivant l'énergie d'activation de la conductibilité en fonction du taux de dopant (figure I.8), cette explication a été vérifiée par simulation ⁶.

⁴[KAWADA et YOKOKAWA, 1997]

⁵[KONDOH et KAWASHIMA, 1998]

⁶[KRÖGER, 1966]

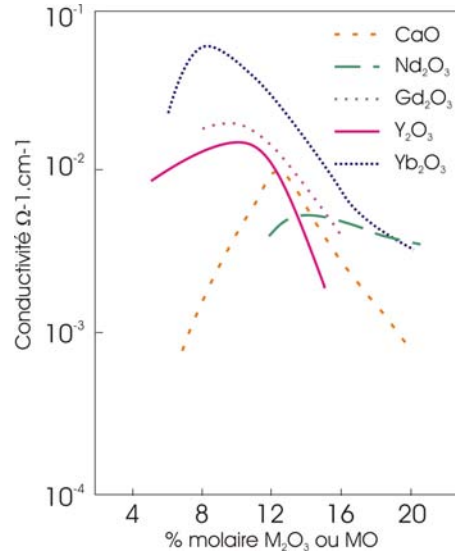


FIG. I.9 – Influence de la nature et du taux de dopant

L'utilisation d'autres dopants, comme Gd_2O_3 ou CaO , donnent le même résultat (figure I.9). La meilleure conductibilité ionique est obtenue pour un taux donné pour chaque dopant utilisé, sa nature influence aussi l'énergie d'activation du mécanisme de conduction (tableau I.1) ⁷.

| Dopant | Composition (% molaire) | Conductibilité (1000 °C) (10^{-2} S.cm ⁻¹) | Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹) |
|-----------|-----------------------------|---|---|
| Nd_2O_3 | 15 | 1,4 | 104 |
| Sm_2O_3 | 10 | 5,8 | 92 |
| Y_2O_3 | 8 | 10,0 | 96 |
| Yb_2O_3 | 10 | 11,0 | 82 |
| Sc_2O_3 | 10 | 25,0 | 62 |

TAB. I.1 – Efficacité des différents dopants de la zircone

c) Conductibilité électronique

La conductibilité électronique globale prend en compte les contributions des électrons et des trous d'électrons. La concentration en électrons C_e et en trous d'électrons C_h dépend de la pression en oxygène régnant au voisinage de l'électrolyte. L'équilibre entre l'oxygène gazeux et l'oxygène du matériau est régi par une constante en atmosphère oxydante (équation I.21) et par une autre constante pour les atmosphères réductrices (équation I.22).



Dans le cas d'une migration électrique pure, c'est-à-dire lorsque les particules chargées -ici les électrons et les trous d'électrons- ne se déplacent que par l'intermédiaire d'un champ électrique, on a :

⁷[MINH, 1993]

$$\sigma_j^0 = C_j \tilde{u}_j^0 z_j^2 \mathcal{F}^2 \quad (\text{I.23})$$

Avec σ_j^0 : la conductibilité particulière de j
 C_j : la concentration de l'espèce chargée de j
 \tilde{u}_j^0 : la mobilité électrochimique de j
 z_j : la charge de l'espèce j

Par conséquent, comme deux espèces chargées sont présentes, la conductibilité totale σ_{el} est la somme de celle de chaque espèce :

$$\begin{aligned} \sigma_{el} &= \sigma_e + \sigma_h \\ \sigma_{el} &= (C_e \tilde{u}_e^0 z_e^2 + C_h \tilde{u}_h^0 z_h^2) \mathcal{F}^2 \\ \sigma_{el} &= (C_e \tilde{u}_e^0 + C_h \tilde{u}_h^0) \mathcal{F}^2 \\ \sigma_{el} &= \left(\left(\frac{K_2 [O_o^\times]}{[V_o^{\cdot\cdot}]} \right)^{1/2} \tilde{u}_e^0 p_{O_2}^{-1/4} + \left(\frac{K_1 [V_o^{\cdot\cdot}]}{[O_o^\times]} \right)^{1/2} \tilde{u}_h^0 p_{O_2}^{1/4} \right) \mathcal{F}^2 \end{aligned} \quad (\text{I.24})$$

En régime d'équilibre, il n'y a pas de gradient d'oxygène dans l'électrolyte : donc $[O_o^\times]$ et $[V_o^{\cdot\cdot}]$ sont constants, et l'on a :

$$\sigma_{el} = K p_{O_2}^{-1/4} + K' p_{O_2}^{1/4} \quad (\text{I.25})$$

$$\begin{aligned} \text{Avec } K &= \left(\frac{K_2 [O_o^\times]}{[V_o^{\cdot\cdot}]} \right)^{1/2} \tilde{u}_e^0 \mathcal{F}^2 \\ K' &= \left(\frac{K_1 [V_o^{\cdot\cdot}]}{[O_o^\times]} \right)^{1/2} \tilde{u}_h^0 \mathcal{F}^2 \end{aligned}$$

Dans la littérature ⁸, il est indiqué que la conductibilité électronique totale de la zircone dopée à 8 % molaire en Y_2O_3 est :

$$\sigma_{el} = 10^{-8} p_{O_2}^{-1/4} + 3.10^{-6} p_{O_2}^{1/4} \quad (\text{I.26})$$

d) Conclusion sur le type de conductibilité

Dans les conditions de fonctionnement, un électrolyte est exposé à des atmosphères où la pression partielle en oxygène varie de 2.10^{-1} bar (compartiment cathodique à la pression atmosphérique) à 2.10^{-18} bar (compartiment anodique à la pression atmosphérique). Dans toute cette gamme de pression, le rapport entre la conductibilité ionique et la conductibilité totale est toujours très proche de 0,99 (tableau I.2). La zircone dopée à 8 % en oxyde d'yttrium est donc un électrolyte purement ionique.

| P_{O_2} (bar) | $\sigma_{ionique}$ ($S.cm^{-1}$) | $\sigma_{électronique}$ ($S.cm^{-1}$) | $\frac{\sigma_{ionique}}{\sigma_{totale}}$ |
|-----------------|------------------------------------|---|--|
| 2.10^{-1} | $2,4.10^{-2}$ | $3,2.10^{-4}$ | 0,987 |
| 10^{-18} | $2,4.10^{-2}$ | $3,16.10^{-4}$ | 0,987 |

TAB. I.2 – Nature de la conductibilité en fonction de la pression en oxygène

⁸[KAWADA et YOKOKAWA, 1997]

e) Réactivité

Le dernier critère qu'un matériau utilisé comme électrolyte dans une SOFC doit remplir est sa capacité à ne pas réagir en atmosphère oxydante (compartiment cathodique) et en atmosphère réductrice (compartiment anodique). C'est le cas de la zircone dopée à l'yttrium qui ne s'oxyde pas pour des pressions élevées d'oxygène et qui ne se réduit pas en présence d'hydrogène ou de faibles pressions partielles d'oxygène.

f) Conclusion

La zircone dopée à l'yttrium répond à toutes les conditions requises pour son emploi comme électrolyte dans une SOFC : c'est un électrolyte purement ionique, insensible aux atmosphères de fonctionnement d'une SOFC tant que p_{O_2} est supérieure à 10^{-18} atmosphère.

I.3.2 Anode

a) Propriétés de conductibilité

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation du carburant par les ions O^{2-} . Afin que cette réaction soit possible, il faut qu'il y ait rencontre entre le carburant et les ions, et que les électrons cédés lors de l'oxydation puissent être collectés par les interconnecteurs. Le matériau d'anode doit donc être :

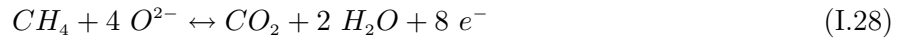
- catalyseur de la réaction d'oxydation du carburant,
- conducteur électronique et ionique,
- compatible avec l'électrolyte (YSZ),
- inerte en milieu réducteur,
- éventuellement catalyseur du reformage du gaz naturel.

b) Reformage du gaz naturel

Les SOFC, grâce à leur température élevée de fonctionnement, peuvent être destinées à être utilisées avec du gaz naturel comme carburant. Cependant, dans les conditions de température et de pression qui règnent dans l'anode lorsqu'une pile débite, il se produit plusieurs réactions qui ne sont pas toutes désirables. On peut notamment observer le craquage du méthane qui est à l'origine d'un dépôt de carbone :



Le carbone ainsi produit peut se déposer sur les grains du catalyseur, le carburant ne s'adsorbe alors plus à la surface de ceux-ci ce qui a pour conséquence d'empêcher la réaction d'oxydation par les ions oxygène (réaction I.28).



L'eau formée lors de l'oxydation du méthane, réagit avec le méthane résiduel ; c'est le vaporeformage, qui est bénéfique puisqu'il donne naissance à deux gaz facilement oxydables, le monoxyde de carbone et l'hydrogène :



Toutefois, le monoxyde de carbone peut se dismuter, et donc être aussi à l'origine d'un dépôt de carbone ; c'est la réaction de Boudouard (réaction I.31).



A la vue de ces différentes réactions : il apparaît évident que l'utilisation directe du gaz naturel est délicate. Il faut éliminer au maximum les risques de dépôt de carbone. Du point de vue thermodynamique, les réactions I.27 et I.31 ne peuvent être évitées simultanément puisque le craquage du méthane est endothermique et la réaction de Boudouard exothermique. Il faut donc utiliser des conditions de fonctionnement qui défavorisent ces réactions en déplaçant les équilibres. Ainsi, pour limiter la réaction de Boudouard, le temps de présence de CO dans l'anode devra être réduit en augmentant la zone de réaction de l'anode. Pour éviter la réaction de craquage, il est nécessaire d'introduire de la vapeur d'eau conjointement au gaz naturel, pour que la réaction de vaporeformage prenne l'ascendant.

c) Matériau utilisé

Le matériau unanimement utilisé pour l'anode est le nickel. Il possède une grande action catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène et du gaz naturel, et, de plus, il est très stable en atmosphère réductrice et totalement inerte en présence de zircone dopée à l'yttrium. L'absence de conductibilité ionique est l'inconvénient majeure de ce matériau ; c'est pourquoi on lui associe de la zircone pour former un cermet Ni/YSZ, le réseau de nickel offrant la conductibilité électronique et le réseau de zircone la conductibilité ionique.

L'utilisation d'un cermet limite toutefois la zone de réaction aux points triples {Ni, YSZ, gaz}. Cette zone correspond à la frontière entre deux grains adjacents de nickel et de zircone dopée exposés à l'environnement gazeux. Les points triples ne seront actifs que si les trois sous réseaux de nickel, de zircone et de porosité percolent. Seule cette percolation multiple permettra aux ions O^{2-} de diffuser vers l'ensemble des points triples et aux électrons d'être récupérés par les interconnecteurs.

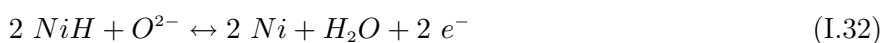
d) Action catalytique du nickel

L'hydrogène possède une grande affinité vis-à-vis du nickel ; ce dernier est d'ailleurs utilisé comme catalyseur dans un grand nombre de réactions de réduction. Lorsqu'il y a contact entre une molécule d'hydrogène et une surface propre de nickel, on observe une adsorption par un mécanisme de chimisorption ; la dissociation qui se produit est réversible, et le temps de séjour d'une molécule à la surface du nickel est de l'ordre de la nanoseconde. Il a été montré que dans le cas de l'utilisation d'un cermet Ni/YSZ comme anode, l'adsorption de l'hydrogène à la surface du nickel était l'étape qui contrôle son oxydation ⁹.



FIG. I.10 – Adsorption de l'hydrogène à la surface du nickel

Ce caractère réversible fait que le taux de recouvrement du nickel par de l'hydrogène dépend de la pression du gaz. La liaison créée entre le nickel et l'atome d'hydrogène possède une énergie plus faible que celle de la liaison σ du dihydrogène. L'atome d'hydrogène réagira donc plus facilement avec l'ion oxygène pour former de l'eau (figure I.10 et réaction I.32) :



Le nickel possède aussi une action catalytique sur la réaction de vaporeformage (réaction I.29).

⁹[MOGENSEN et SKAARUP, 1996]

e) Combustibles utilisables avec le cermet Ni/YSZ comme anode

En considérant les différentes actions catalytiques du nickel, on peut donc envisager l'utilisation de deux combustibles différents : l'hydrogène et le méthane. Cependant, une SOFC ne sera intéressante, du point de vue économique, que si elle est apte à fonctionner avec du gaz naturel ou si l'utilisation de l'hydrogène n'entraîne pas de surcoût majeur (prix des reformeurs, stockage de l'hydrogène...).

Il existe deux façons d'utiliser le méthane comme combustible dans le cas où la pile ne serait pas couplée à un reformeur externe :

- par oxydation directe du méthane (I.28) ; cette méthode n'est pas évidente à mettre en œuvre puisque dans cette situation l'on observe un dépôt de carbone nuisible à l'efficacité de l'anode ;
- par reformage interne progressif ; cette approche consiste en la transformation in situ du gaz en un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, qui sera plus facilement brûlé sans dépôt de carbone.

I.3.3 Cathode

Tout matériau utilisé comme cathode doit posséder les caractéristiques suivantes :

- action catalytique vis-à-vis de l'ionisation de l'oxygène,
- grande conductibilité électronique (et ionique si possible),
- grande stabilité chimique durant l'élaboration des cellules et l'utilisation,
- compatibilité avec l'électrolyte.

Les métaux nobles : Ag, Pt, Au... ont été les premiers matériaux sélectionnés ; cependant, leur utilisation est fortement freinée par leur coût et, pour certains, par les températures limites d'utilisation.

C'est pourquoi les recherches ont rapidement porté par la suite sur les oxydes métalliques de type perovskite : ABO_3 (figure I.11). Ces composés peuvent être à la fois conducteur électronique et conducteur ionique à partir d'une certaine température caractéristique du couple AB. Dans le cadre de notre étude, c'est le manganite de lanthane LaMnO_3 qui a été utilisé.

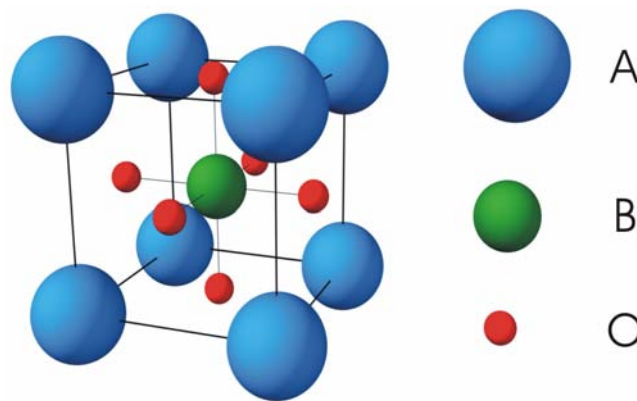


FIG. I.11 – Structure perovskite

a) Relation structure-propriétés électriques des perovskites

Conductibilité ionique

Les composés de type perovskite peuvent cristalliser sous différentes formes allotropiques ; cette capacité est due à la différence de rayon entre l'atome A, alcalino-terreux ou terre rare, et l'atome B, métal de transition. Lorsque la structure est cubique, on a :

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (I.33)$$

R_A , R_B et R_O sont respectivement les rayons atomiques de A, B et O.

Cependant, quand ce n'est pas le cas, on définit un facteur de tolérance t qui représente l'écart à cette structure :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (I.34)$$

La conductibilité ionique du matériau va dépendre en partie de la structure ; plus le facteur de tolérance sera proche de 1 et plus la conductibilité sera élevée¹⁰. Dans notre cas, le facteur de tolérance est égal à 0,986 ; le matériau n'est donc pas un très bon conducteur ionique. Il faudra, comme dans le cas de l'anode, ajouter un matériau conducteur ionique au matériau de cathode pour que la réaction puisse se produire.

Conductibilité électronique

Une autre particularité de ces matériaux est leur aptitude à tolérer des écarts par rapport à la stœchiométrie¹¹ (figure I.12).

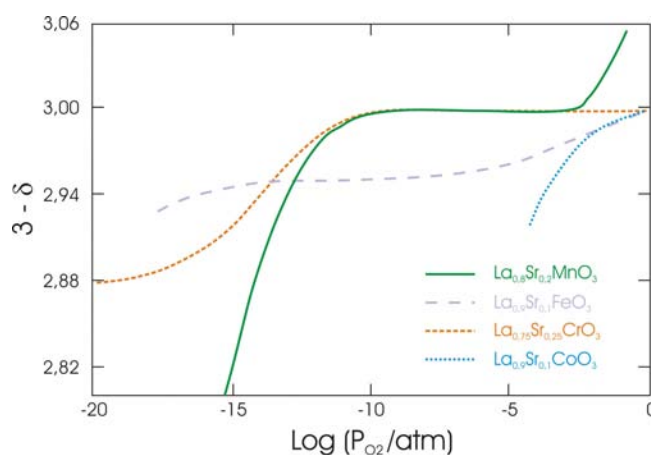
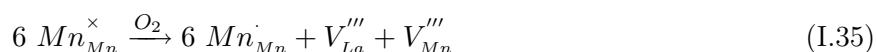


FIG. I.12 – Ecart à la stœchiométrie de différentes perovskites de lanthane [KAWADA et YOKOKAWA, 1997]

La non-stœchiométrie peut aussi bien affecter l'oxygène que les espèces A et B. Lorsqu'une perovskite est mise en présence d'une atmosphère oxydante, une sur-stœchiométrie en oxygène est observée. Cependant, les dimensions du réseau ne permettant pas l'insertion d'oxygène, c'est donc une modification du degré d'oxydation des cations et l'introduction de lacunes cationiques qui sont observées¹².



Dans une atmosphère réductrice, la perovskite est déficiente en oxygène ; il peut même se produire une démixion en phase solide qui conduit à l'apparition des deux oxydes séparés.



¹⁰[LYBYE et al., 2000]

¹¹[KAWADA et YOKOKAWA, 1997]

¹²[DECORSE, 1997]

L'écart à la stœchiométrie en cation a une double origine : l'action d'une atmosphère oxydante ou réductrice et le changement de degré d'oxydation du cation B. Ce dernier cas est possible puisque les métaux de transitions présentent plusieurs degrés d'oxydation ; le manganèse par exemple présente un degré +II dans MnO , +IV dans MnO_2 , et +VII dans MnO_4^- .

La présence d'un métal à deux degrés d'oxydation différents est à l'origine de la conductibilité électronique du matériau : on est en présence d'une conductibilité du type "petit polaron". Les électrons se déplacent par saut entre deux atomes voisins de même nature mais de degrés d'oxydation différents (figure I.13).

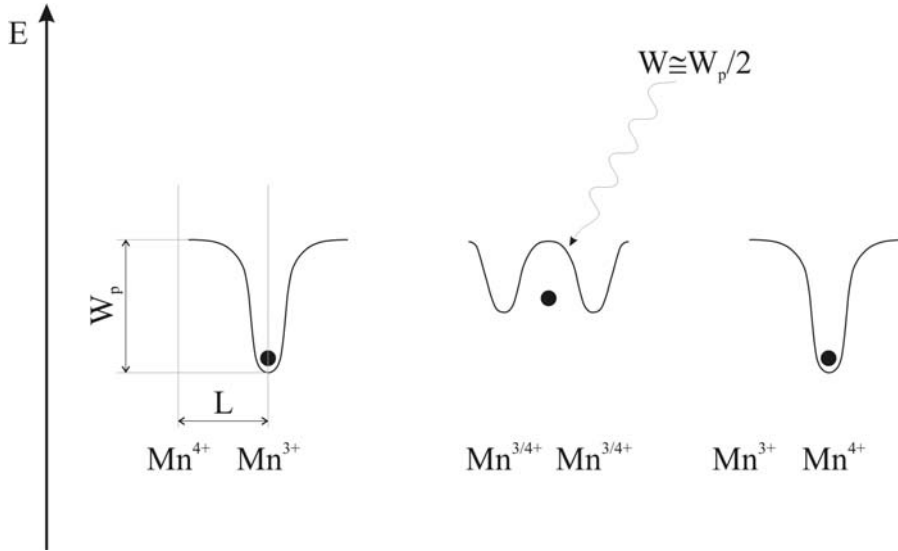


FIG. I.13 – Schéma du mécanisme de déplacement des électrons par le modèle "petit polaron"

Ce phénomène peut être assimilé, d'un point de vue chimique, à une oxydoréduction interne, l'énergie d'activation nécessaire à ce saut électronique étant apportée par les phonons. Ce type de conduction est donc thermoactivée.

Pour expliquer plus en détail la variation de la conductibilité en fonction de la température, il faut considérer la mobilité de l'électron, et donc tous les sauts possibles avec ses premiers proches voisins. La mobilité apparente μ de l'électron suit une loi classique qui tient compte des différentes probabilités de sauts :

$$\mu = \frac{e\ell^2}{kT}P \quad (\text{I.37})$$

Avec ℓ : la distance intersite

P : la fréquence de sauts intersites

Pour qu'un électron puisse être transféré d'un site à un autre, plusieurs critères doivent être réunis :

- la présence de deux sites voisins possédant des degrés d'oxydation différents,
- l'activation des niveaux électroniques par un phonon.

Chacun de ces phénomènes possède une probabilité P_i de se dérouler à un instant donné, avec $i = 1,2,3$. P_1 représente la probabilité de trouver deux sites voisins possédant des degrés d'oxydation différents ; P_2 représente la probabilité qu'un phonon assure la distorsion locale permettant l'égalisation des niveaux donneurs et accepteurs ; P_3 représente la probabilité de transfert électronique.

$$P = P_1 P_2 P_3 \quad (\text{I.38})$$

$$P_1 = C(1 - C) \quad (\text{I.39})$$

$$P_2 = \nu^0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (\text{I.40})$$

$$P_3 = \exp(-2\alpha\ell) \quad (\text{I.41})$$

Avec C : la proportion de manganèse au degré d'oxydation +IV
 α : une caractéristique intrinsèque de l'élément de transition
 ν^0 : la fréquence de vibration de l'espèce chargée
W : l'énergie d'activation du phénomène de saut

La conductibilité électronique s'exprime donc de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{e\ell^2}{kT} C(1 - C) \nu^0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp(-2\alpha\ell) \quad (\text{I.42})$$

$$\Leftrightarrow \sigma = \frac{A}{kT} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{I.43})$$

$$\ln(\sigma T) = \frac{A}{k} \left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{I.44})$$

$$\Leftrightarrow \ln(\sigma T) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{I.45})$$

Amélioration des propriétés électriques par dopage

La conductibilité électrique du matériau est liée à sa stoechiométrie ; par conséquent, l'introduction d'un composé pouvant modifier celle-ci de façon significative aura un impact sur les propriétés de conduction. Un oxyde métallique sera dopant si le degré d'oxydation du métal qu'il contient est différent de trois. De cette façon, lorsqu'il sera introduit dans le réseau, il créera des lacunes en oxygène et oxydera une partie des cations B. Il influencera ainsi à la fois les conductibilités ionique et électronique. Parmi tous les éléments étudiés, le strontium sous la forme SrO apparaît comme le plus influant (figure I.14).

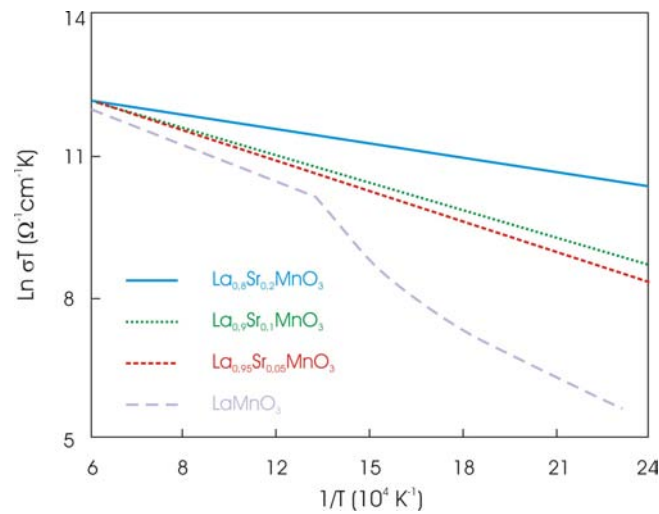
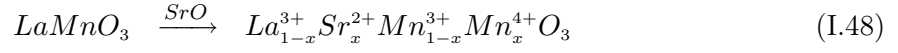
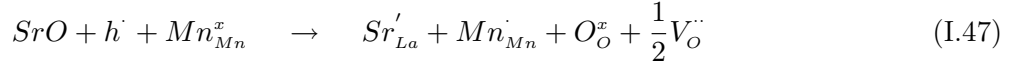
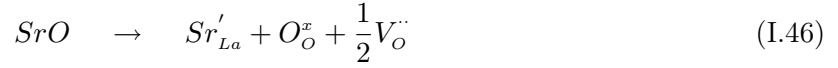


FIG. I.14 – Influence de la température et du taux de dopant sur la conductibilité électronique [KAWADA et YOKOKAWA, 1997]

Son rayon atomique étant proche de celui du lanthane, il se positionnera sur le même type de site.



Le mécanisme de conduction électronique est de type "petit polaron" tant que $x < 0,5$; pour des valeurs plus élevées, la conduction devient de type métallique. La conductibilité ionique n'est pas, quant à elle, suffisamment améliorée pour que LSM assure aussi le rôle de conducteur ionique.

b) Matériaux utilisés pour la cathode

Il a été montré dans la littérature que le manganite de lanthane dopé au strontium permettait l'ionisation de l'oxygène et était conducteur électronique ; cependant, sa faible conductibilité ionique dans les conditions d'utilisation compromet son utilisation comme cathode. Pour palier à ce problème, c'est une cathode composite qui est couramment utilisée^{13 14}. Elle est constituée d'un réseau de LSM, d'un réseau de YSZ et d'un réseau de porosité. Le réseau de LSM assure la dissociation et la conduction électronique, celui de YSZ la conduction ionique et le réseau de porosité l'acheminement du gaz dans tout le volume de la cathode. Comme dans le cas de l'anode, ces trois réseaux doivent percoler pour que la cathode atteigne son efficacité maximale.

¹³[DUSASTRE et KILNER, 1999]

¹⁴[VAN HERLE J., 1994]

Chapitre II

Configurations de cellule et procédés d'élaboration utilisés possibles

Sommaire

| | | |
|-------------|--|-----------|
| II.1 | Différentes configurations | 21 |
| II.2 | Procédés d'élaboration utilisés | 24 |
| II.2.1 | Méthodes chimiques | 24 |
| II.2.2 | Méthodes physiques | 26 |
| II.2.3 | Méthodes céramiques | 27 |

II.1 Différentes configurations

A ce jour, plusieurs configurations de SOFC existent et peuvent être classées en deux catégories : les configurations tubulaires et les configurations planaires. Les premières SOFC à avoir été développées présentent une configuration tubulaire (figure II.1).

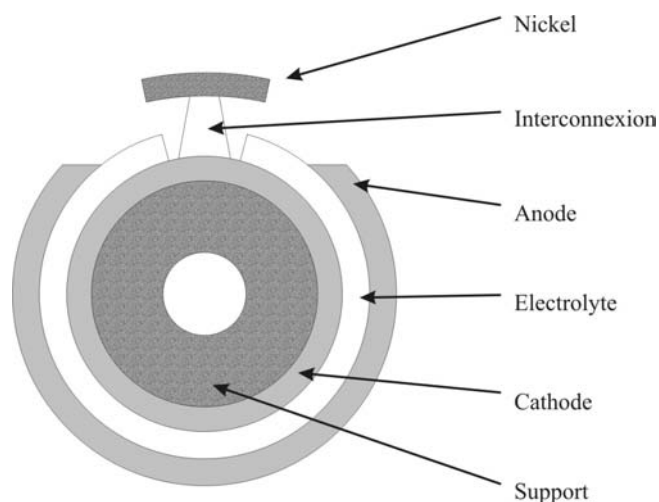


FIG. II.1 – Vue d'un tube en coupe

Les trois couches constituant une cellule sont déposées sur un substrat cylindrique poreux. La couche en contact avec le support est la cathode, viennent ensuite l'électrolyte et l'anode. Pour relier ces cellules cylindriques entre elles, il est nécessaire d'introduire un interconnecteur à travers l'électrolyte afin de relier la cathode d'une cellule avec l'anode de la cellule voisine. En superposant ainsi les cellules via les interconnecteurs, un assemblage en série est obtenu. Pour augmenter l'intensité globale produite, il suffit de placer en parallèle plusieurs assemblages en série. En observant la géométrie de l'assemblage (figure II.2), il apparaît évident que la compacité du système n'est pas élevée.

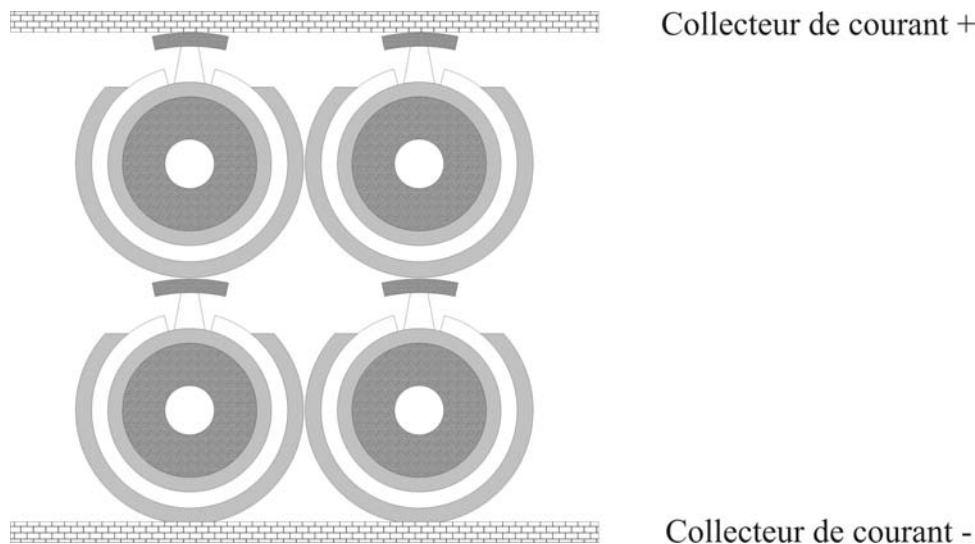


FIG. II.2 – Assemblage de plusieurs tubes

L'alimentation en gaz du système se fait par l'intérieur des tubes pour le comburant (l'air) et par l'extérieur des tubes pour le carburant (gaz naturel ou hydrogène). Pour assurer une densité de courant uniforme et limiter ainsi l'apparition d'un trop fort gradient thermique le long du tube, il est nécessaire d'assurer un fort débit gazeux en air et en carburant. De cette façon les pressions partielles en composés actifs sont suffisantes dans tout le volume des électrodes. Cette suralimentation est cependant la cause d'une baisse de rendement de la pile puisqu'une partie du gaz introduit n'est pas consommée. Il est alors nécessaire de recycler le gaz en sortie, ce qui introduit une nouvelle étape dans le cycle de fonctionnement de ce type de pile. De par la dimension des cellules (longueur et diamètre), une perte ohmique est introduite par le chemin de collection des électrons ; l'efficacité de la pile se trouve alors affectée. En outre, les techniques d'élaboration utilisées, et notamment les dépôts thermiques, sont coûteuses. En contrepartie de ces inconvénients, l'intérêt de cette géométrie réside dans la facilité à assurer une bonne étanchéité entre les compartiments d'électrode et dans la tenue mécanique assurée par le substrat. La société Siemens-Westinghouse est celle qui possède le plus d'expérience dans ce domaine.

La seconde configuration la plus étudiée et la plus récente est la configuration planaire. Elle a été développée pour pallier aux principaux défauts évoqués précédemment. Les avantages majeurs de la configuration planaire se situent au niveau de la compacité de l'empilement (figure II.3) et des fortes densités de courant potentielles.

En effet, les électrons empruntent un trajet plus court pour aller d'une cellule à une autre (épaisseur de l'interconnecteur), ce qui réduit considérablement les pertes ohmiques dues à la résistance des matériaux traversés. Il est à noter qu'il est possible d'utiliser des techniques d'élaboration moins chères que celles utilisées pour les cellules présentant une configuration tubulaire. En contrepartie, l'élaboration des cellules est plus délicate en raison de la différence de comportement des matériaux au frittage et à la dilatation. De plus le scellement des cellules est pour des raisons de résistance mécanique difficile à assurer. En effet, gêner la dilatation des cellules lors de l'utilisation sous température peut entraîner

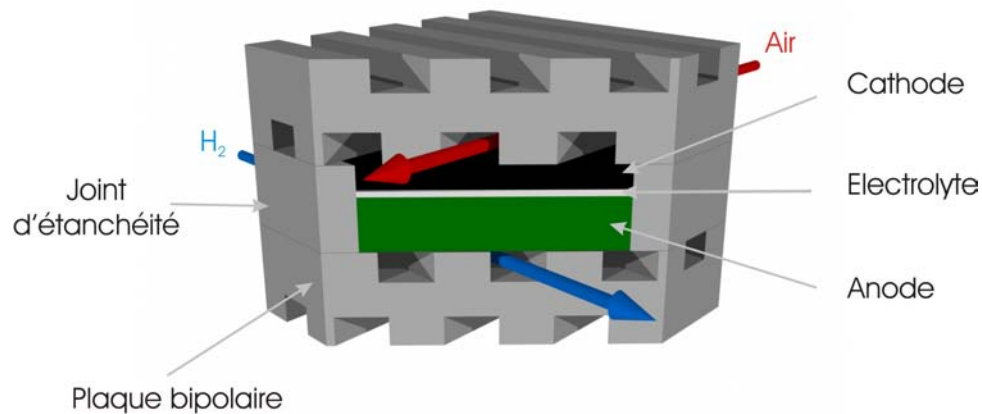


FIG. II.3 – Technologie planaire

des fissurations, ou même des ruptures totales pouvant conduire à la mise hors service d'un empilement complet. Par conséquent, les réactions chimiques, à l'origine du courant, seraient arrêtées dans toutes les électrodes.

Il existe également des configurations hybrides ou proches de la planaire ou de la tubulaire. La société Sulzer-Hexis fabrique des SOFC constituées d'assemblages de cellules planaires présentant la particularité d'être percées en leur centre pour permettre le passage du gaz carburant (figure II.4).

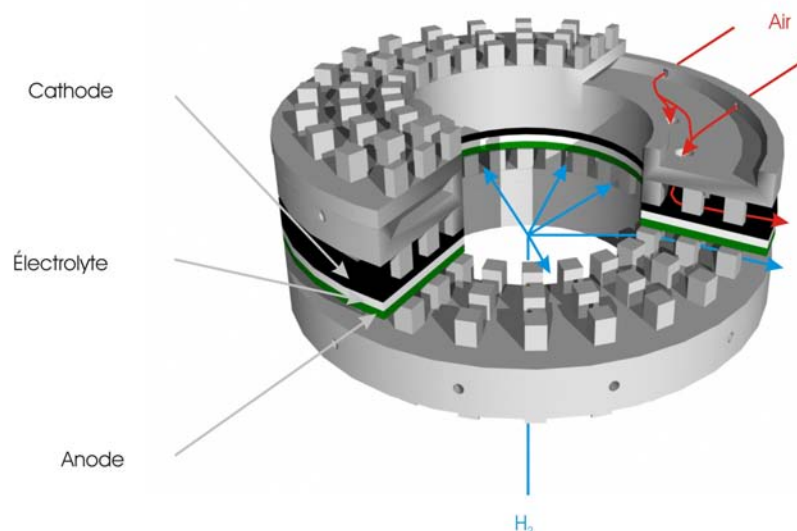


FIG. II.4 – Technologie Sulzer Hexis

Le groupe Rolls-Royce a lui aussi développé un système hybride ¹. Un support tubulaire poreux assure l'intégrité de l'ensemble. Des cellules annulaires de petites dimensions sont déposées dessus et reliées

¹[GARDNER et al., 2000]

entre elles par l'intermédiaire d'un interconnecteur. Cette configuration améliore les systèmes tubulaires classiques du type Siemens-Westinghouse en diminuant la résistance électrique totale due aux longs parcours des électrons dans les électrodes le long des tubes, et d'un tube à l'autre, mais en conservant toutefois la robustesse d'une telle géométrie (figure II.5).

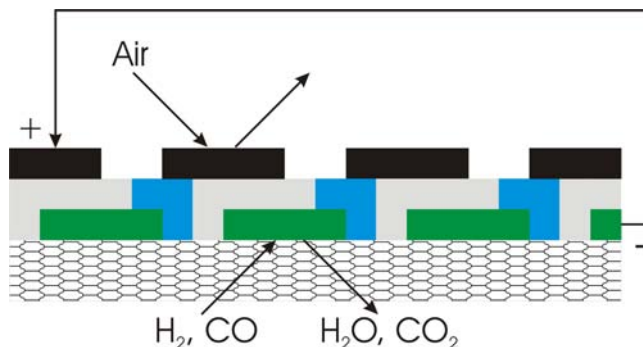


FIG. II.5 – Technologie Rolls Royce [GARDNER et al., 2000]

II.2 Procédés d'élaboration utilisés

Il existe un grand nombre de procédés d'élaboration permettant de réaliser des dépôts de matériaux comme les métaux et les céramiques. Ils ne sont toutefois pas tous adaptés à la réalisation de couches, épaisses ou minces, présentant une géométrie tubulaire ou planaire.

Les différents procédés d'élaboration peuvent être classés dans trois grandes familles :

- méthodes chimiques,
- méthodes physiques,
- méthodes céramiques.

Ces techniques peuvent être utilisées pour fabriquer l'électrolyte d'une SOFC à température intermédiaire, mais aussi pour certaines les électrodes.

II.2.1 Méthodes chimiques

a) Dépôt chimique en phase vapeur : CVD (chemical vapor deposition)

Cette méthode utilise un ou plusieurs précurseurs qui viennent, après avoir été vaporisés, réagir à la surface du substrat pour former le dépôt du matériau souhaité. Plusieurs précurseurs sont utilisables : des halogénures comme ZrCl_4 et YCl_3 ², des alkoxydes métalliques^{3 4} ou des β – dicétones. La figure II.6 représente un montage permettant de réaliser un dépôt à partir de deux précurseurs. Il est possible d'ajuster la vitesse de dépôt en agissant sur la température du substrat et la vitesse d'évaporation des précurseurs.

²[YAMANE et HIRAI, 1989]

³[JONES, 1998]

⁴[TAKAHASHI et al., 1986]

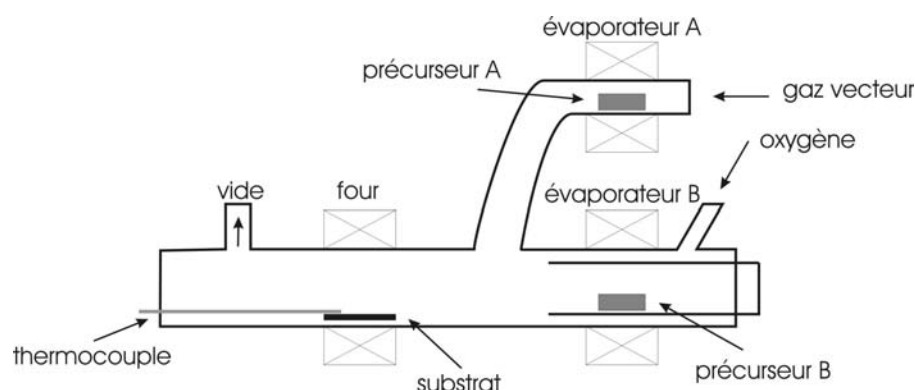


FIG. II.6 – Schéma de principe d'une installation permettant le dépôt par la méthode CVD.

Cette technique présente plusieurs avantages : tout d'abord, elle permet d'obtenir des couches uniformes, de composition parfaitement contrôlée, avec une bonne reproductibilité ; en outre, l'adhésion entre le substrat et la couche est très bonne. Par contre, le dépôt ne peut se produire qu'à de fortes températures. Pour le dépôt de zircone yttrée, il est nécessaire de placer le substrat à une température de 850 °C⁵. Il est à noter que l'emploi de composés corrosifs comme les halogénures peut se montrer gênante. Enfin, la vitesse de dépôt est relativement faible, entre 1 et 10 $\mu\text{m.h}^{-1}$.

Une technique dérivée de la CVD a été développée par Westinghouse⁶ : il s'agit de l'EVD (Electrochemical Vapor Deposition). Elle permet de réaliser des dépôts sur des substrats poreux en deux étapes. Le substrat, dans cette technique, divise la chambre de réaction en deux compartiments (voir figure II.7.a)).

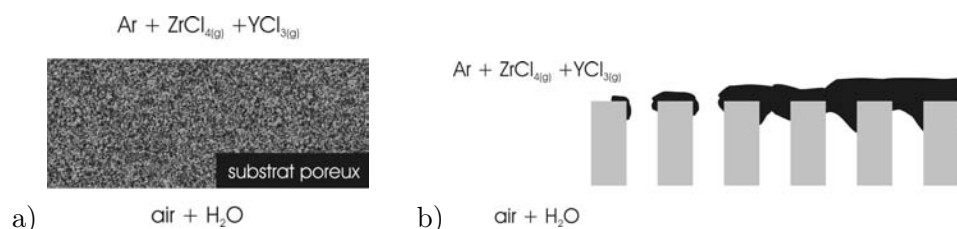


FIG. II.7 – a) Circulation des gaz autour du substrat, b) Evolution de la morphologie du dépôt

D'un côté circule un mélange contenant les précurseurs et un gaz vecteur, et de l'autre circule de l'air humidifié. La première étape consiste en un dépôt classique réalisé en CVD, qui permet d'obstruer les porosités en surface du côté de la circulation des précurseurs. Ensuite, le gradient de potentiel électrochimique en oxygène présent dans l'épaisseur du dépôt est à l'origine de la diffusion des ions oxygène créés du côté où l'air circule. Ces ions réagissent avec les précurseurs à la surface du dépôt pour le faire croître (voir figure II.7.b)). Outre les avantages liés à la présence d'un potentiel électrique, cette technique présente les mêmes avantages et inconvénients que la technique CVD.

b) Dépôt chimique en phase liquide : utilisation d'un précurseur sous sa forme liquide

Il existe deux techniques permettant de réaliser des dépôts à partir d'un ou plusieurs précurseurs en solution. La première est la voie sol-gel. Les précurseurs utilisés sont des alkoxydes métalliques M(OR)_n . Il est possible d'hydrolyser ces composés pour former un intermédiaire permettant la polymérisation des alkoxydes par polycondensation (voir figures II.8 et II.9).

⁵[CHOUR et al., 1997]

⁶[PAL et SINGHAL, 1990]

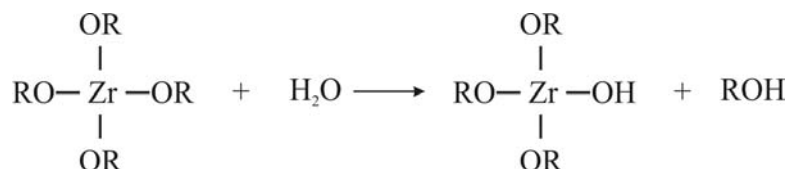


FIG. II.8 – Hydrolyse de l'alkoxyde de zirconium

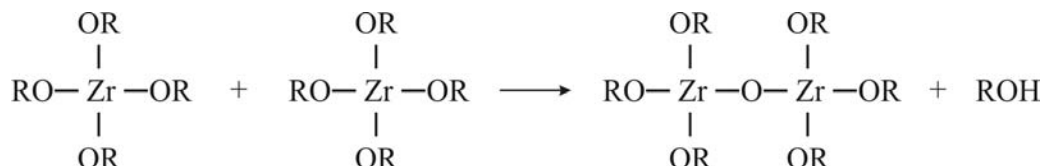


FIG. II.9 – Condensation du précurseur avec sa forme hydrolysée

Cette polymérisation a lieu lors du départ du solvant. Ainsi pour obtenir une couche à la surface d'un substrat, il est nécessaire de réaliser plusieurs dépôt de sol. Leur nombre est relié à l'épaisseur du dépôt souhaité. Les dépôts sont réalisés par deux techniques : le spin-coating ou le dip-coating. La première consiste à verser le sol sur le substrat en rotation ; ce mouvement a pour but de laisser à la surface une fine couche homogène. La seconde permet par immersion du substrat dans le sol et retrait d'obtenir le même résultat. Entre chaque dépôt, il est nécessaire de sécher la couche. Lorsque le nombre d'opérations est suffisant, le polymère se dégrade lors du traitement thermique et une couche frittée est obtenue. L'introduction d'un nitrate d'yttrium dans le sol permet d'obtenir après traitement thermique une couche de zircone yttrée. L'avantage d'un tel procédé réside dans la faible température de frittage nécessaire pour obtenir une couche dense, ceci étant dû à la faible taille des particules de céramique obtenues après décomposition du gel. Il est aussi possible d'obtenir des couches très fines. Cependant, de par le nombre important de dépôt de sol à réaliser, cette technique est très lente. De plus, l'étape de séchage est critique puisque, mal contrôlée, elle entraîne l'apparition de fissures.

La seconde technique permettant de réaliser des dépôts via une solution de précurseur est la pyrolyse de spray (*Spray Pyrolysis*). Pour celle-ci, des solutions contenant des sels métalliques sont pulvérisées sous forme de gouttes sur le substrat à recouvrir. Ce dernier étant chauffé, il fournit l'énergie nécessaire à la décomposition des sels en céramiques. Un atomiseur est utilisé pour créer les gouttelettes. Il en existe trois familles :

- la première utilise un jet de gaz à haute vitesse,
- la deuxième produit les gouttelettes avec un générateur d'ultrasons,
- pour la dernière une forte différence de potentiel électrique permet de créer les gouttelettes.

Cette technique présente l'avantage d'être robuste. Le contrôle des différents paramètres est en outre simple. Cependant, de la même façon que précédemment, les solutions utilisées sont corrosives. Comme pour la voie sol-gel, un traitement thermique est nécessaire après le dépôt pour obtenir une couche frittée.

II.2.2 Méthodes physiques

a) Ablation laser

Cette technique, appelée *Pulsed Laser Deposition* en anglais, utilise l'énergie fournie par le faisceau pour sublimer un matériau cible. Se retrouvant sous forme gazeuse, le matériau va pouvoir se déposer à la surface du substrat, créant ainsi une couche homogène. Pour assurer une bonne cristallisation du dépôt, il est nécessaire de chauffer le substrat à une température comprise entre 500 °C et 700

°C. Les vitesses de dépôt sont de l'ordre du $\mu\text{m.h}^{-1}$ dans le cas de la zircone yttrée. Ce procédé présente l'avantage de réaliser un dépôt dense et homogène. De plus, il n'y a aucun changement de la stoechiométrie du matériau. En contrepartie, il y a de nombreux paramètres à maîtriser :

- la longueur d'onde du laser,
- la densité de puissance,
- le gaz utilisé dans l'enceinte,
- la pression,
- la composition de la cible,
- la distance substrat-cible,
- la température du substrat,
- l'inclinaison du substrat,
- et les interactions gaz-surface.

Le coût d'une telle installation reste encore élevé pour industrialiser le procédé.

b) Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le terme PVD regroupe différentes techniques, parmi celles-ci on peut noter la pulvérisation radio fréquence (*RF sputtering*), la pulvérisation réactive assistée par magnétron (*reactive DC current magnetron sputtering*) et la déposition assistée par faisceau d'ions. Ces techniques permettent d'obtenir des couches déposées de grande qualité. Les épaisseurs accessibles sont très faibles car les vitesses de dépôts sont faibles. Les équipements employés sont onéreux.

II.2.3 Méthodes céramiques

a) Tape casting

Le coulage en bande est une technique employée pour la réalisation d'objet plan en céramique depuis de nombreuses années. Cette technique présente l'avantages d'être donc bien connue, de plus les installations requises ne sont pas chères. Son principe est relativement simple, une barbotine est déposée sur un support par le passage d'un sabot ; le réglage de l'épaisseur du dépôt est assuré par un système constitué de deux lames. Cette méthode étant utilisée dans le présent travail, sera détaillée ultérieurement. Elle permet d'obtenir des couches d'une épaisseur comprise entre 25 et 200 μm . Ces couches sont rapides à produire par contre, une étape délicate de séchage est requise avant celle de frittage. Il est donc nécessaire de maîtriser parfaitement et à tout moment les différents paramètres de ce procédé. Cette technique est déjà couramment utilisée pour la fabrication des anodes supports.

b) Sérigraphie

La sérigraphie est elle aussi une technique d'élaboration bien connue dans l'industrie. Tout comme le coulage en bande, elle utilise une barbotine ; cette dernière, beaucoup plus chargée en solide que celle utilisée pour la précédente technique, est déposée au travers d'un masque dont le rôle est de donner la géométrie finale au dépôt. Là encore, ce procédé requiert une étape de séchage et une autre de frittage. La qualité des couches obtenues dépend essentiellement du contrôle de l'étape de séchage. Il est possible de réaliser des couches fines, le dépôt d'un électrolyte de 8 μm a été rapporté dans la littérature ^{7 8}.

c) Slurry coating

Cette technique permet d'obtenir, par répétition d'un dépôt de barbotine faiblement chargée (< 5 % massique), des couches très fines. Il est toutefois possible, avec un grand nombre d'opérations, d'atteindre des épaisseurs de l'ordre de 20-30 μm .

⁷[CASSIDY et al., 1994]

⁸[CASSIDY et al., 1996]

d) Calendrage de bandes

En partant du mélange d'une poudre céramique et d'un polymère thermoplastique, il est possible de réaliser des feuilles de céramiques crues. Pour cela, ce mélange est calendré entre deux rouleaux ; le réglage de l'espacement entre les rouleaux donne à la feuille l'épaisseur souhaitée. Il est possible de calender ensuite plusieurs feuilles entre elles afin d'obtenir une cellule complète à l'état crue. Une étape de frittage est nécessaire pour solidifier et densifier les couches.

Deuxième partie

**ELABORATION : COULAGE EN
BANDE ET CO-FRITTAGE**

Chapitre III

Elaboration d'une cellule élémentaire

Sommaire

| | | |
|--------------|-----------------------------------|-----------|
| III.1 | Composition des barbotines | 31 |
| III.1.1 | Stabilité | 32 |
| III.1.2 | Constituant | 32 |
| III.1.3 | Homogénéisation | 37 |
| III.2 | Coulage en bande | 37 |
| III.2.1 | Banc et supports de coulage | 38 |
| III.2.2 | Paramètres de coulage | 39 |
| III.2.3 | Gélification des bandes | 39 |
| III.3 | Mise en forme et séchage | 40 |
| III.3.1 | Technique de séchage | 40 |
| III.3.2 | Mécanisme de séchage | 41 |
| III.4 | Co-frittage | 42 |
| III.5 | Conclusion | 43 |

III.1 Composition des barbotines

L'étape de réalisation des barbotines est déterminante pour le coulage et la microstructure des bandes obtenues à la fin du procédé. Pour être utilisée dans de bonnes conditions de coulage, la barbotine ne doit pas afficher une viscosité trop élevée, mais doit cependant présenter une teneur en poudre suffisante pour conduire, en fin de frittage, à une pièce monolithique. Allier ces deux paramètres n'est pas chose aisée puisqu'ils sont anti-corrélés.

Une barbotine de coulage en bande est généralement constituée de quatre composés :

- le solvant,
- les poudres céramiques,
- le liant,
- le dispersant.

Viennent s'ajouter à cette liste, suivant les besoins rencontrés, des composés favorisant la porosité ou l'aptitude au frittage.

III.1.1 Stabilité

Des particules solides introduites dans un milieu liquide sont soumises à différentes forces, certaines ayant tendance à déstabiliser la suspension en favorisant la floculation, alors que d'autres, par les répulsions qu'elles induisent entre les particules, à être bénéfiques en limitant la floculation. Il existe deux forces néfastes, la gravité, qui provoque la sédimentation et qui est liée à la taille et à la masse des particules, et les forces attractives de Van Der Waals causées par les interactions dipolaires. L'existence naturelle de l'agitation thermique, qui tend à éloigner les particules les unes des autres, secondée par les forces répulsives de type électrostatique et stérique, tendent à contrer les forces précédentes.

La stabilité des barbotines peut être améliorée en ajustant les compositions et les caractéristiques des poudres. Ainsi, la sédimentation est limitée par l'utilisation de poudres très fines. Les forces répulsives électrostatiques dépendent de la constante diélectrique du solvant et les forces répulsives stériques sont favorisées par l'utilisation d'un dispersant.

III.1.2 Constituant

a) Le solvant

Pour les raisons de coût et d'environnement précédemment évoquées, le solvant choisi est l'eau. L'eau se caractérise certes par une tension de surface bien supérieure à celle des solvants organiques, mais elle présente cependant un avantage pour la stabilisation de la barbotine : il s'agit de sa constante diélectrique élevée, qui augmente les forces de répulsion électrostatique entre particules. Ce choix de solvant se répercute en cascade sur les autres constituants de la barbotine que sont le liant et le dispersant. Ces derniers doivent être solubles dans l'eau et inertes en sa présence.

b) Le liant

C'est généralement un polymère ; il est dissout dans le solvant et, après évaporation de celui-ci, forme un nouveau réseau tridimensionnel conférant à la bande la résistance mécanique recherchée. L'utilisation de tels liants avec une barbotine aqueuse pose cependant des problèmes liés à la lenteur d'évaporation de l'eau. Si les bandes coulées restent sur le support pour l'étape de séchage, l'évaporation de l'eau n'est pas homogène : elle est plus rapide sur les bords libres, donc sur les côtés et le dessus qu'au milieu de la bande ; il y a alors une adhérence des bords secs avec le support, entraînant une fissuration et une mise en rouleau. Il faut donc utiliser des supports permettant de réaliser un séchage uniforme. Pour cela, on doit pouvoir décoller les bandes du support de coulage afin de les placer sur ceux de séchage. Le liant qui a été choisi provient des techniques de mise en forme qui reposent sur la gélification chimique d'une barbotine : il s'agit de l'alginate de sodium. Ce produit est extrait d'algues brunes marines ; c'est en fait une famille de copolymères binaires d'acide 1,4- β -D-mannuronique (M) et d'acide 1,4- α -L-guluronique (G) (figure III.1).

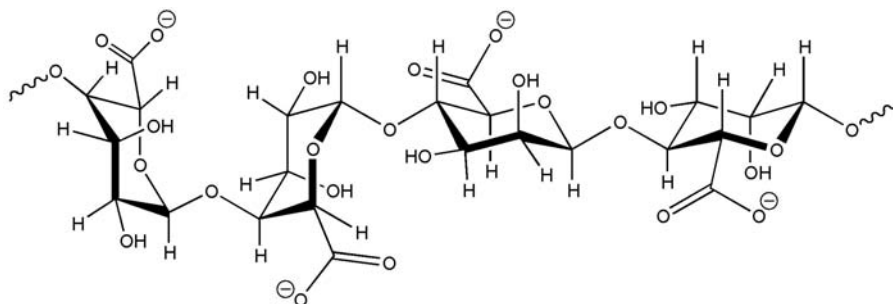


FIG. III.1 – Alginate de sodium

Ces polymères sont solubles dans l'eau dont ils augmentent considérablement la viscosité. La quantité pouvant être introduite dans la barbotine est donc limitée ; on a vérifié qu'une solution qui contient plus de 3% en masse d'alginate de sodium ne permet plus le coulage.

L'alginate de sodium présente la propriété intéressante de complexer les cations calcium. Ce faisant, des ponts sont créés entre deux macromolécules (figure III.2).

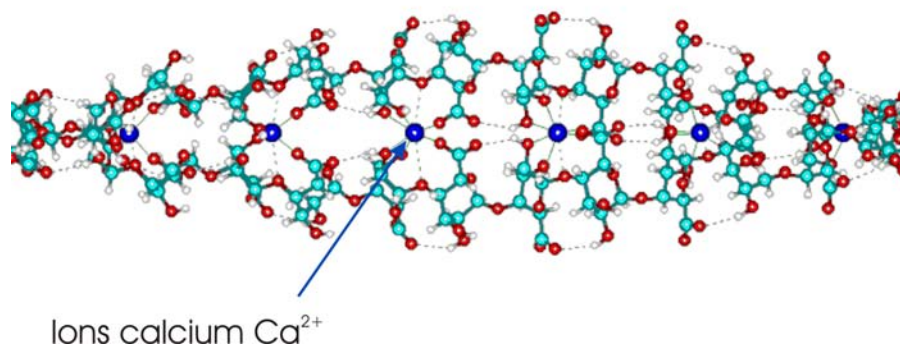


FIG. III.2 – Complexation des ions calcium

Il est alors possible de créer de nombreuses connexions entre un grand nombre de macromolécules, ce qui donne naissance à une structure tridimensionnelle très stable. C'est cette structure qui est mise à contribution dans le présent procédé pour créer un gel chimique conférant à la bande coulée sa résistance mécanique.

Par la suite, les quantités de liant utilisés dans l'élaboration des barbotines correspondront systématiquement à la masse d'une solution d'alginate de sodium à 1 % massique dans l'eau.

c) Le dispersant

Afin d'en assurer la stabilité, un dispersant est introduit dans la barbotine. Son action se localise au niveau des forces de répulsion stérique. Les molécules de dispersant se greffent à la surface des particules en créant ainsi, autour de celles-ci, un nuage de longues chaînes organiques assurant les répulsions stériques. Le dispersant utilisé est un sel d'acide polycarboxylique de haut poids moléculaire : le DOLAPIX ET 85 fourni par Zschimmer et Schwarz. Symboliquement, il peut être décrit comme une longue chaîne carbonée sur laquelle est fixé un grand nombre de têtes polaires (fonctions carboxylates) (voir figure III.3).

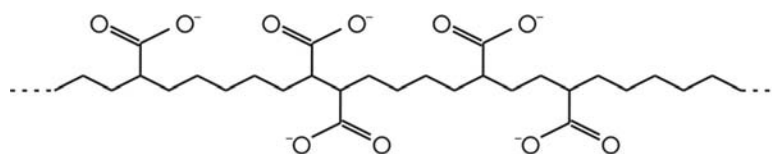


FIG. III.3 – Représentation symbolique d'un sel d'acide polycarboxylique

Celles-ci permettent à la molécule de se localiser à la surface d'une particule en assurant la répulsion entre les différentes chaînes fixées, augmentant ainsi le volume du nuage. Il est nécessaire d'introduire une quantité suffisante de dispersant afin de recouvrir la totalité de la surface de chaque grain. De cette manière, l'effet répulseur dû à l'encombrement stérique est optimisé (figure III.4).

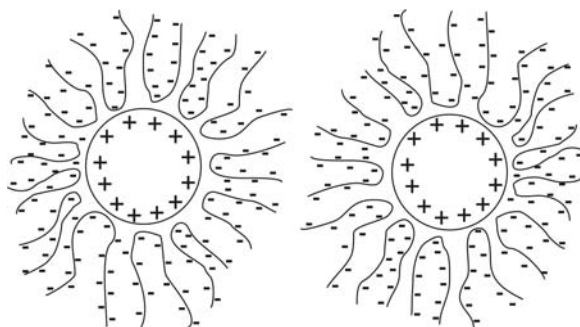


FIG. III.4 – Particules entourées du nuage de longues chaînes

Si la quantité est insuffisante, des ponts se créent entre différentes particules (figure III.5) : l'agglomérat résultant présente un volume plus élevé et la sédimentation est alors plus rapide ¹.

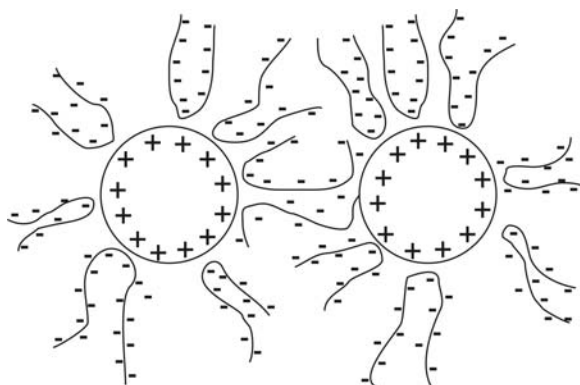


FIG. III.5 – Pontage entre particules

Par l'intermédiaire de mesures de viscosité de barbotine, on a déterminé la quantité minimale de dispersant à utiliser : 4% de la masse totale de poudre (figure III.6).

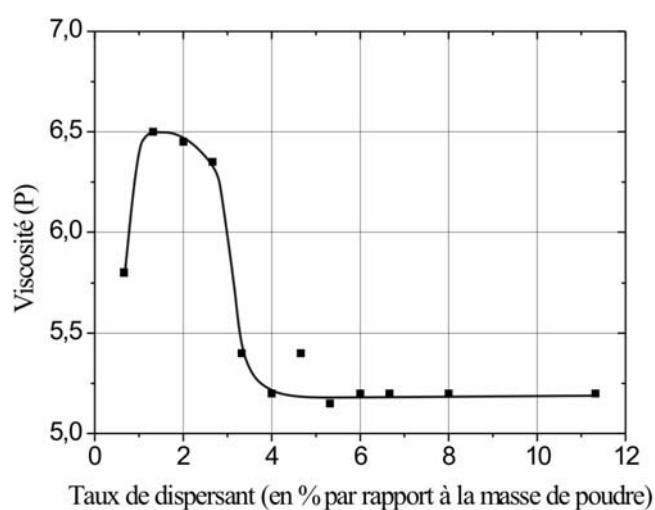


FIG. III.6 – Influence du taux de dispersant sur la viscosité de la barbotine

¹[VASCONCELOS et LABRINCHA, 1998]

d) Les poudres utilisées

Electrolyte

Le matériau utilisé pour l'électrolyte est la zircone dopée à 8% molaire avec de l'oxyde d'yttrium. Cette poudre est fabriquée par la société japonaise TOSOH. Une analyse par diffraction X révèle que la zircone est 100% cubique ; ce résultat met en évidence l'efficacité du dopage (figure ??).

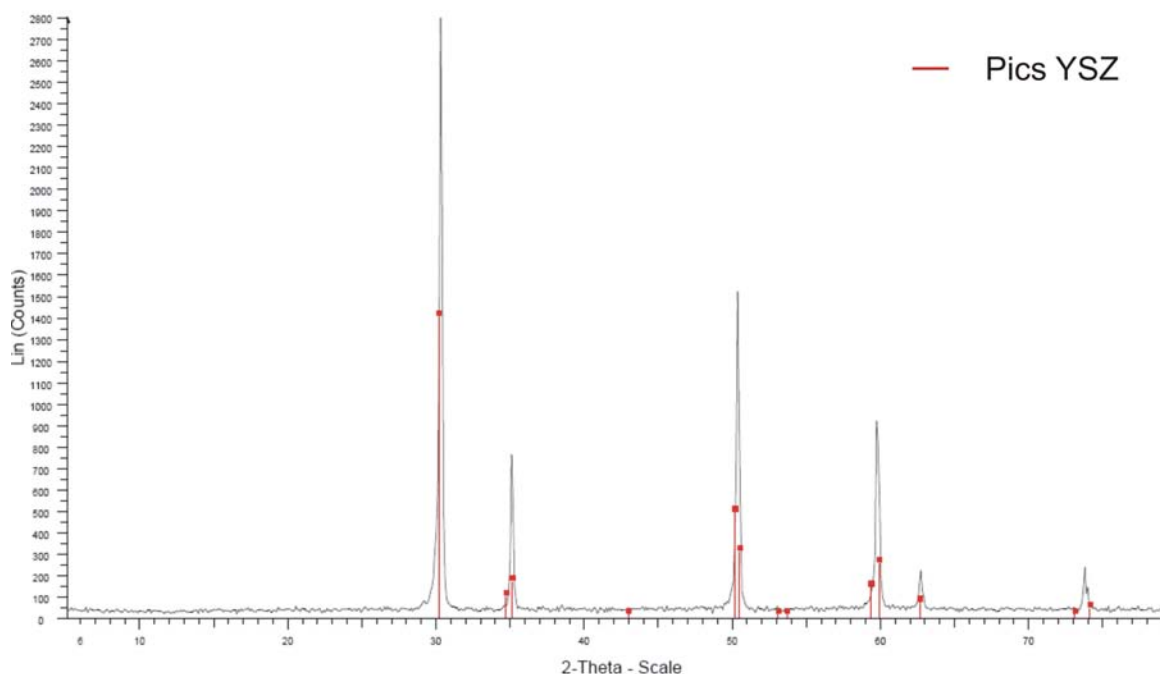


FIG. III.7 – Diffractogramme obtenu par analyse de la poudre Tosoh

Le fournisseur donne, pour chaque lot, l'analyse chimique des impuretés, et vérifie l'exactitude du dopage (tableau III.1). La granulométrie a été estimée à l'aide d'un MEB. On observe qu'à l'état brut les particules ayant un diamètre moyen de 100 nm sont regroupées en amas de quelques dizaines de microns de diamètre. Ces mesures ont été réalisées sur différentes zones de l'échantillon de poudre afin de s'affranchir des biais possibles liés à une observation MEB.

| Composé | Y_2O_3 | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | Na_2O |
|------------|----------|-----------|---------|-----------|---------|
| % massique | 13,98 | 0,005 | 0,004 | 0,006 | 0,078 |

TAB. III.1 – Composition d'un lot de poudre Tosoh

Anode

Comme déjà indiqué, l'anode est un cermet Ni/YSZ, la zircone utilisée étant la même que pour l'électrolyte. En raison du procédé d'élaboration, l'utilisation d'une poudre de nickel métallique n'est pas envisageable : la stabilisation d'une barbotine constituée en partie d'une poudre métallique n'est pas aisée, de plus les températures atteintes durant le traitement thermique de co-frittage, proches du point de fusion du nickel (1453 °C), sont trop élevées et entraîneraient une oxydation rapide des grains de nickel. On préfère donc utiliser une poudre fine d'oxyde de nickel (fournie par Pharmacie Centrale de France) dont on assurera la réduction ultérieurement au frittage.

L'analyse chimique, ainsi que la distribution en tailles des particules, est donnée pour chaque lot de poudre. La composition moyenne est donnée dans le tableau III.2. Quant à lui, le diamètre moyen est

de 4,3 μm .

| Composé | Al | Ca | Cu | Fe | K | Mg | Na | Pb |
|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| ppm | <5 | 4 | 21 | 78 | <2 | <2 | 12 | 10 |

TAB. III.2 – Composition d'un lot de poudre d'oxyde de nickel de Pharmacie Centrale de France

La pureté de la poudre a été vérifiée par diffraction des rayons X (voir tableau III.3). Elle ne présente pas de polluant en quantité suffisante pour perturber le reste du procédé et modifier les propriétés du matériau d'anode

| indice de plan | poudre NiO (PCF) | fiche JCPDS |
|----------------|------------------|-------------|
| d_{111} | 2,409 | 2,412 |
| d_{200} | 2,086 | 2,089 |
| d_{220} | 1,4756 | 1,4768 |
| d_{311} | 1,2592 | 1,2594 |
| d_{222} | 1,2055 | 1,2058 |

TAB. III.3 – Résultats obtenus sur un diffractogramme de poudre NiO

Cathode

La cathode est aussi un composite, constitué de YSZ et de LSM. La poudre de zircon est toujours celle qui est utilisée pour l'électrolyte. La poudre de LSM est fournie par Rhodia ; sa composition est $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$. Son analyse par diffraction des rayons X révèle sa structure rhomboédrique (voir figure III.8).

Compositions standards des différentes barbotines

Les compositions des barbotines pour chaque couche sont présentées dans les tableaux III.4, III.5 et III.6.

| Constituant | Masse (g) |
|-------------|-----------|
| YSZ | 30,0 |
| Liant 1 % | 20,0 |
| Dispersant | 1,3 |

TAB. III.4 – Composition d'une barbotine standard d'électrolyte

| Constituant | Masse (g) |
|-------------|-----------|
| NiO | 7,0 |
| YSZ | 5,0 |
| Résine | 1,0 |
| Liant 1 % | 26,0 |
| Dispersant | 0,7 |

TAB. III.5 – Composition d'une barbotine standard d'anode

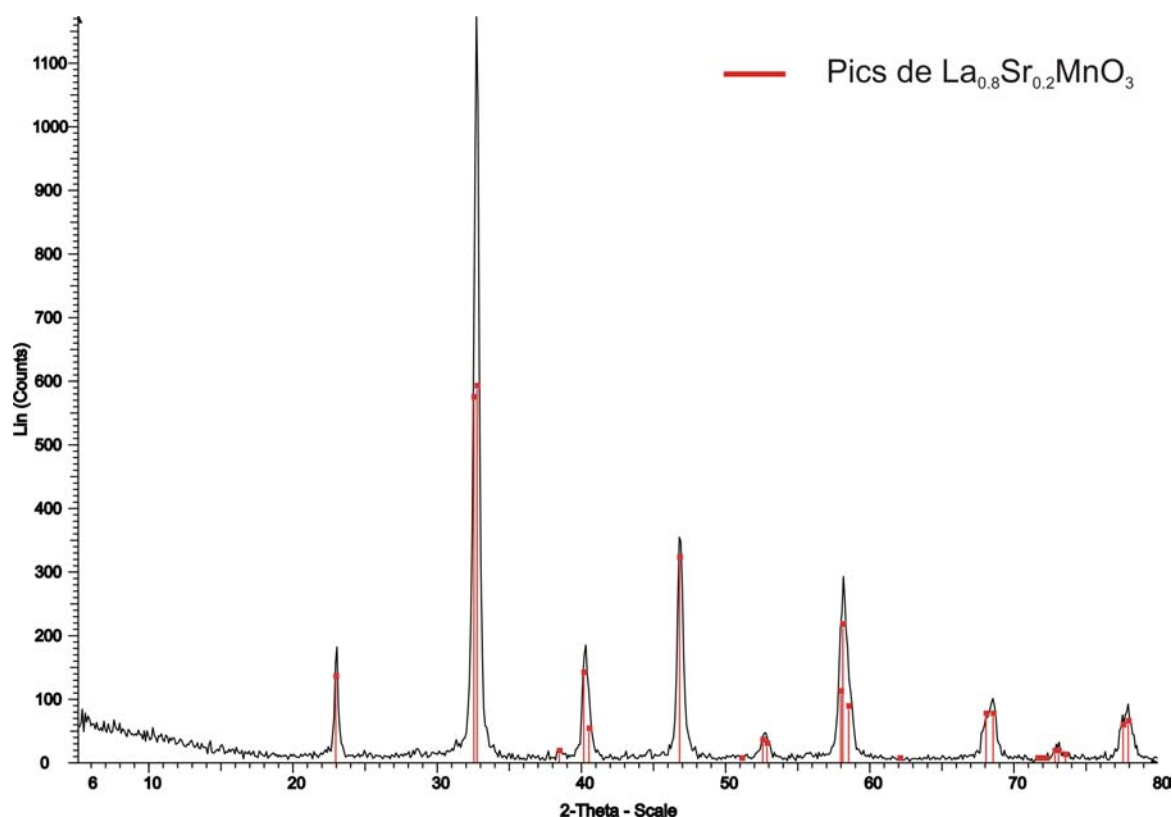


FIG. III.8 – Diffractogramme obtenu par analyse de la poudre LSM

| Constituant | Masse (g) |
|-------------|-----------|
| LSM | 10,0 |
| YSZ | 10,0 |
| Graphite | 3,0 |
| Liant 1 % | 46,0 |
| Dispersant | 1,0 |

TAB. III.6 – Composition d'une barbotine standard de cathode

III.1.3 Homogénéisation

Lorsque tous les constituants de la barbotine sont réunis, on homogénéise et on stabilise la suspension. Un broyage mécanique à l'aide de billes de zircon est réalisé dans un premier temps afin de désagréger la poudre ; les particules obtenues sont ensuite mouillées par la solution et enrobées par les molécules de dispersant. La suspension est alors stabilisée. Après étude rhéologique, on a déterminé qu'un temps de broyage de 5 heures était nécessaire pour obtenir une suspension stable et homogène (figure III.9).

III.2 Coulage en bande

Il existe deux types de bancs de coulage en bande :

- le banc de coulage continu : dans ce système, un sabot contenant la barbotine est fixé sur un banc où se déplace un support plan ; un système de lame avec vis micrométrique monté sur le sabot permet de contrôler l'épaisseur de la bande coulée sur le support ;

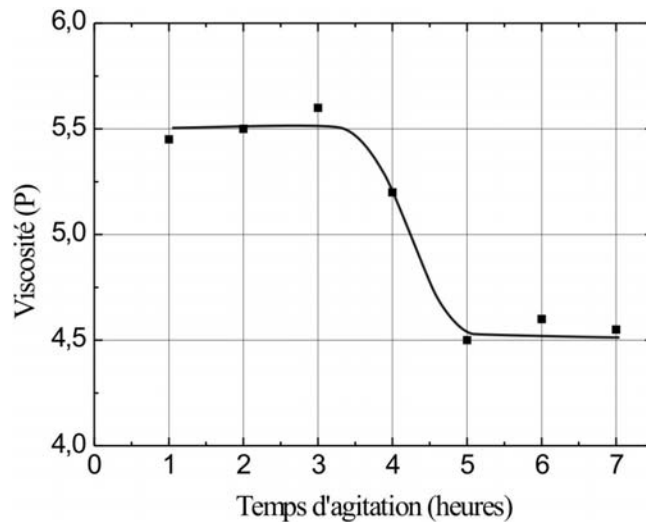


FIG. III.9 – Influence du temps d'agitation sur la viscosité de la barbotine

- le banc de coulage intermittent : avec cette configuration, c'est le sabot qui se déplace sur un support plan.

Dans la présente étude, le choix s'est porté sur le banc de coulage intermittent, plus simple de conception et plus souple d'utilisation dans le cadre d'un laboratoire.

III.2.1 Banc et supports de coulage

Le banc de coulage utilisé est composé de quatre éléments (voir figure III.10) :

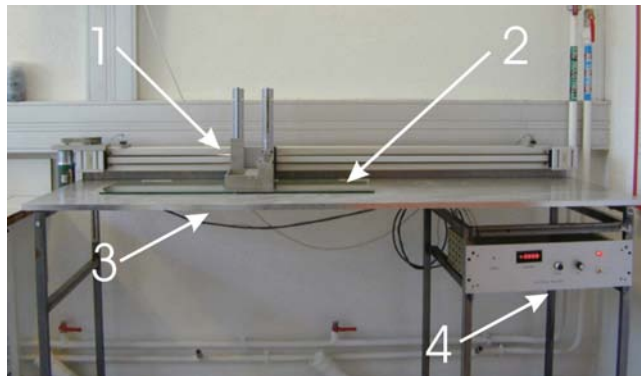


FIG. III.10 – Banc de coulage

- un sabot de coulage (1),
- une crémaillère motorisée, sur laquelle se fixe le sabot (2),
- un plan incliné (7° par rapport à l'horizontale) sur lequel sont déposés les supports de coulage (3),
- une baie de contrôle qui régule la vitesse et le sens de déplacement du sabot (4).

Sur ce banc, deux sabots de largeur différente (20 et 30 cm) peuvent être utilisés. La longueur utile de coulage du banc est 1,50 m.

III.2.2 Paramètres de coulage

Lors du coulage, la bande subit un cisaillement qui est fonction du gradient de vitesse de déplacement des particules dans l'épaisseur. Ce gradient dépend donc de la vitesse de déplacement du sabot et de l'épaisseur de la bande :

$$\frac{dv}{dh} = k \quad (\text{III.1})$$

Généralement, dans ce type de coulage, la valeur du gradient est comprise entre 10 et 100 s⁻¹ : il faut donc adapter la vitesse de coulage à la hauteur de bande désirée (figure III.11).

$$10 < \frac{dv}{dh} < 100 \Leftrightarrow 10.h < v < 100.h \quad (\text{III.2})$$

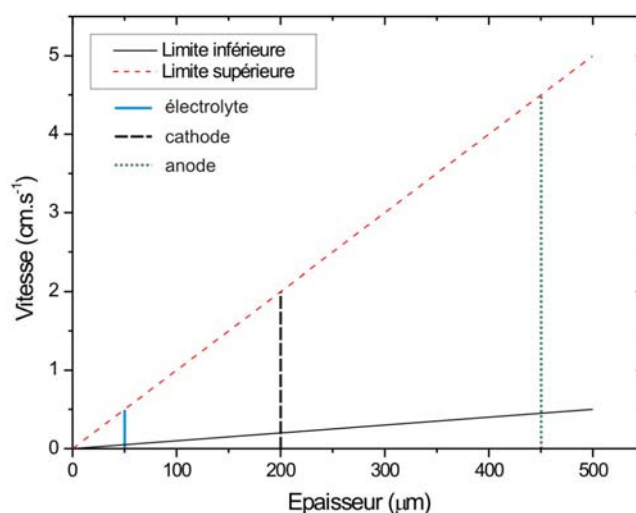


FIG. III.11 – Vitesse de déplacement du sabot en fonction de la hauteur de coulage

III.2.3 Gélification des bandes

Avant d'être mises en forme et manipulées, les bandes coulées doivent subir une étape de gélification qui leur confère la résistance mécanique nécessaire. Durant cette étape, la suspension se transforme en gel grâce à la formation de macromolécules d'alginate de calcium qui vont piéger le solvant et les particules céramiques.

Cette transformation se produit lorsque les plaques de verre, sur lesquelles sont coulées les bandes, sont immergées dans une solution de chlorure de calcium. Le calcium diffuse dans les bandes pour venir réagir avec l'alginate. Tout le calcium qui aura diffusé n'est pas nécessaire à la formation du gel ; il faut donc ajuster la concentration du bain afin de ne pas introduire inutilement du calcium. En effet, l'oxyde de calcium est un dopant classique de la zircone, et peut donc diffuser dans celle-ci puisqu'il y est soluble ; la zircone que nous utilisons étant dopée avec l'oxyde d'yttrium pour une conductibilité ionique optimale, un apport supplémentaire de calcium aurait pour conséquence de détériorer les propriétés électriques.

Différents bains de gélification ont été utilisés sur une bande d'électrolyte seule afin d'évaluer la relation entre concentration en chlorure de calcium du bain, quantité de calcium introduit dans une bande et temps d'immersion (figure III.12 et III.13) : comme on pouvait s'en douter, les bandes coulées s'enrichissent en calcium lorsque le temps d'immersion et la concentration du bain en CaCl₂ augmentent. La quantité maximale de calcium dans les bandes est atteinte en 30 minutes. Ces essais montrent que

les bandes sont aisément manipulables pour un temps d'immersion de 5 minutes dans un bain avec 1% de CaCl_2 .

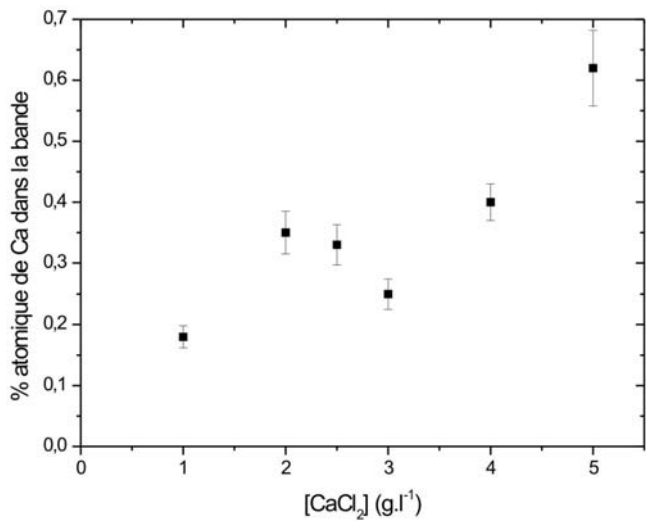


FIG. III.12 – Influence de la concentration du bain sur la teneur en calcium d’une bande

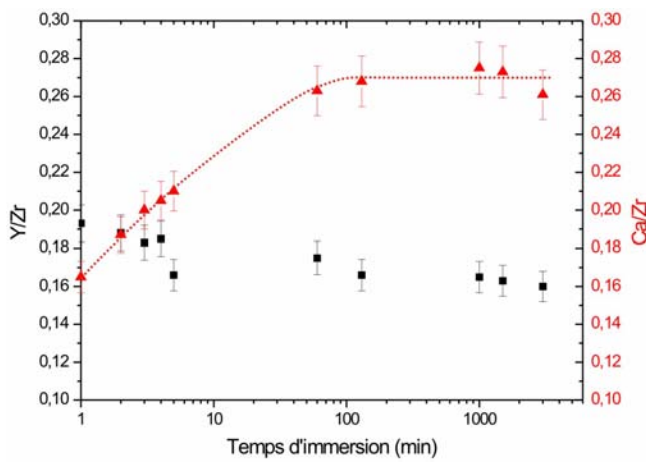


FIG. III.13 – Influence du temps d’immersion sur la concentration en Ca d’une bande

III.3 Mise en forme et séchage

Après l'étape de gélification, les bandes ont une tenue mécanique suffisante pour leur manipulation ; elles sont alors découpées à l'emporte-pièce afin d'obtenir des disques. Ceux-ci sont ensuite superposés pour donner naissance à l'empilement anode/électrolyte/cathode d'une cellule. Avant frittage, les cellules crues doivent être séchées.

III.3.1 Technique de séchage

L'élimination du liquide doit être conduite de façon isotrope et le plus lentement possible pour limiter les risques de déformation hors du plan de l'empilement. Pour obtenir un séchage homogène, le départ du solvant doit se faire de manière symétrique sur chacune des faces. Il ne peut donc pas être simplement réalisé en laissant les cellules à l'air libre sur un support car, dans ce cas, l'évaporation par la surface libre conduirait à un gradient de concentration en eau induisant un gradient de retrait, tendant à recourber les cellules, ce que nous avons vérifié (figure III.14).

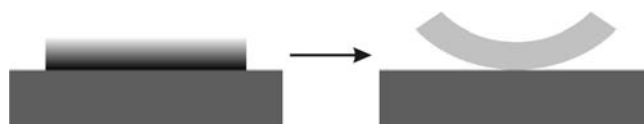


FIG. III.14 – Séchage d'une cellule par un face

La cellule doit donc être placée entre deux supports qui doivent permettre un départ symétrique du solvant par les différentes faces (figure III.14).

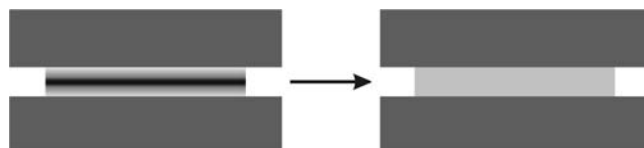


FIG. III.15 – Séchage d'une cellule par ses grandes faces

Les gradients de concentration en eau et de contraintes seront ainsi opposés par rapport au plan central de la cellule, et il y aura compensation des contraintes internes : la déformation hors du plan de l'empilement sera annulée. On a donc été amené à utiliser des supports possédant une structure alvéolaire adaptée à ce type de séchage. De plus, le matériau les constituant, la cordiérite, possède un caractère hydrophile qui facilite l'évacuation de l'eau par capillarité en générant une pression perpendiculaire à la cellule favorisant aussi la planéité. La surface des faces est cinquante à cent fois supérieure à celle de la face latérale, le drainage de l'eau se fera donc majoritairement par ces faces : les courbes d'iso concentration en eau sont donc parallèles aux faces inférieure et supérieure. Cette caractéristique favorise l'adhésion entre les différentes couches puisqu'elle permet d'obtenir un contact parfait en évitant la présence de bulles d'air entre deux couches. Un contact parfait est primordial pour ce frittage pour assurer un ancrage homogène entre deux couches ; des différences locales de contraintes sont ainsi évitées et la tenue mécanique lors du traitement thermique s'en trouve améliorée.

III.3.2 Mécanisme de séchage

Une étude de la cinétique de séchage a été menée : elle permet d'identifier le mécanisme limitant par la détermination de son énergie d'activation. Trois lots de cinq cellules identiques, provenant de la même bande, ont été utilisés. La technique de suivi de la vitesse de séchage est simple : elle consiste à mesurer la perte de masse de la cellule en fonction du temps de séchage, ceci pour différentes températures (25

°C, 40 °C, 50 °C, 60 °C et 70 °C). La température est contrôlée en plaçant la cellule et les supports de séchage dans une étuve où l'humidité de l'air est fixée (figure III.16)).

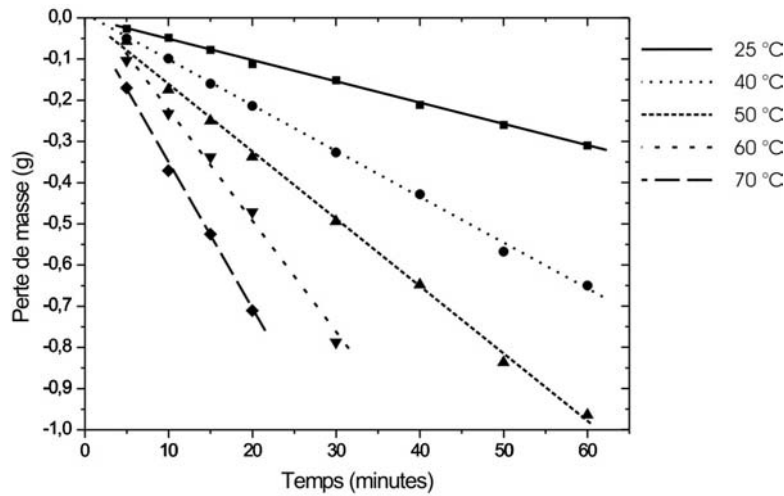


FIG. III.16 – Perte de masse de la cellule en fonction de la température et du temps

En supposant que le phénomène est thermiquement activé, la vitesse de perte de masse suit une loi de type Arrhenius (équation III.3).

$$\frac{dm}{dt} = K e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{III.3})$$

A partir de ces données, on évalue l'énergie d'activation du séchage à l'aide d'un diagramme d'Arrhenius (figure ??). On trouve une énergie d'activation de 35,5 kJ.mol⁻¹. Cette valeur ne correspond pas à celle de l'évaporation de l'eau qui est de 44 kJ.mol⁻¹ : par conséquent, le séchage des cellules n'est pas piloté par l'évaporation de l'eau. Il s'agit donc d'un phénomène physique moins exigeant en terme d'énergie que l'évaporation qui correspond à un changement de phase de l'eau. Le drainage de l'eau par capillarité apparaît donc être le mécanisme qui régit le séchage des cellules.

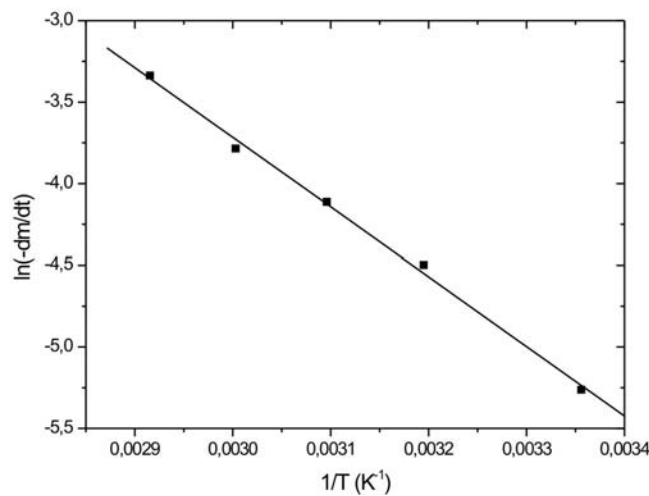


FIG. III.17 – Diagramme d'Arrhenius

III.4 Co-frittage

Les cellules séchées sont prêtes à subir le traitement thermique de frittage. Durant cette étape, elles sont placées entre deux supports alvéolaires en mullite. Cette géométrie facilite l'homogénéisation de la température par convection à tout instant dans la cellule. En outre, le poids modéré du support supérieur est suffisant pour empêcher la déformation non planaire de l'empilement tout en permettant qu'il se déforme latéralement lors de la densification. Ce traitement se déroule en trois étapes successives à des températures bien définies (figure III.18).

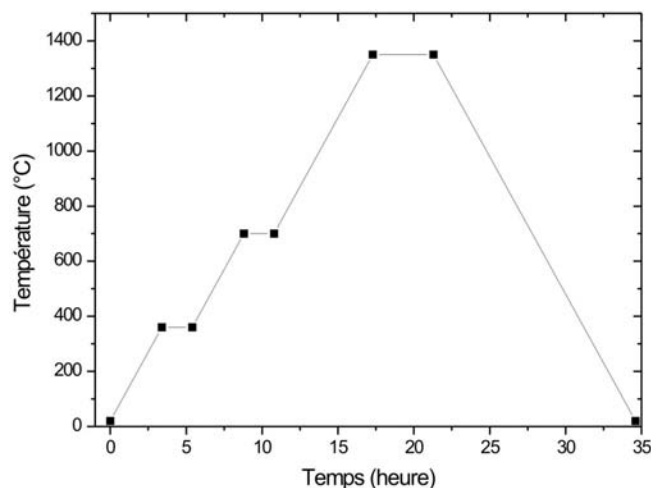
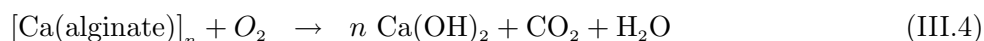


FIG. III.18 – Traitement thermique de co-frittage

La première étape, à 360 °C, correspond à l'élimination des divers produits organiques ; il y a dégradation des macromolécules d'alginate de calcium, de la résine acrylique et du dispersant selon :



La deuxième étape, à 700 °C, correspond à l'élimination du graphite utilisé comme précurseur de porosité :



La température du palier de frittage est de 1350 °C. Cette température est le paramètre le plus délicat à gérer. Elle doit être suffisante pour permettre la densification complète de l'électrolyte.

Un autre problème est constaté lors du frittage ; il s'agit de la diffusion de l'oxyde de nickel contenu dans l'anode de l'empilement vers les supports (figure III.19) ; elle est due à la présence d'alumine dans ceux-ci.

Cet appauvrissement en nickel est fortement néfaste aux performances des cellules puisqu'elle peut conduire à la perte de la percolation du réseau du conducteur électronique après réduction, la résistance de l'anode est alors susceptible d'augmenter considérablement, voir de présenter dans le cas extrême une couche isolante en surface. La solution apportée à ce problème réside dans l'utilisation d'un disque en zircone yttrée poreux, jouant le rôle de barrière de diffusion, qui vient prendre place entre le support de frittage et la cellule lors du traitement thermique (figure III.20).

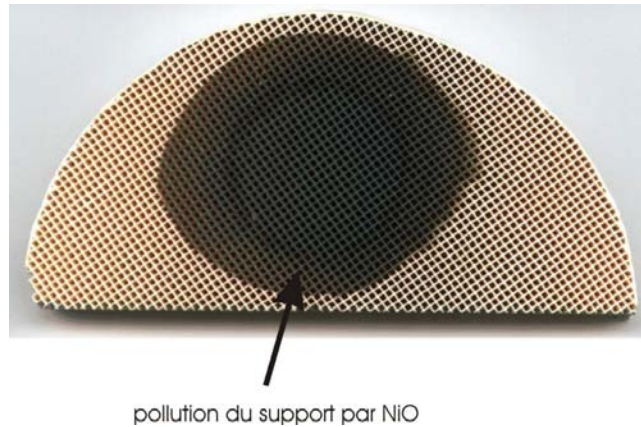


FIG. III.19 – Diffusion de l'oxyde de nickel vers les supports de frittage



FIG. III.20 – Empilement utilisé lors du frittage

III.5 Conclusion

L'analyse des différents paramètres du coulage en bande ont permis de fixer les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention des couches d'anode, d'électrolyte et de cathode. Par la suite, grâce au travail effectué sur le séchage, l'adhésion entre ces couches, essentielle pour l'intégrité des cellules crues, a été assurée. L'étape la plus critique du procédé reste donc celle du co-frittage. En effet, les différences de comportements des matériaux utilisés ainsi que les différences de microstructure attendues génèrent des contraintes mécaniques qui peuvent compromettre la tenue mécanique lors du frittage. Certaines morphologies de cellule générant trop de contraintes sont impossibles à obtenir. Une différence importante au niveau des épaisseurs d'électrode n'est pas facile à gérer. De même, l'utilisation d'un matériau présentant un coefficient de dilatation différent de celui des autres matériaux présents n'est pas aisée.

Chapitre IV

Caractérisation des cellules

Sommaire

| | | |
|-------------|---|-----------|
| IV.1 | Microscopie optique et microscopie électronique à balayage | 45 |
| IV.2 | Microscopie électronique en transmission | 46 |
| IV.2.1 | Préparation des échantillons | 46 |
| IV.2.2 | Mise en œuvre de la Microscopie Electronique en Transmission | 50 |
| IV.3 | Mesures électriques | 51 |
| IV.3.1 | En courant alternatif : spectroscopie d'impédance | 51 |
| IV.3.2 | En courant continu | 54 |

IV.1 Microscopie optique et microscopie électronique à balayage

Les techniques d'observation microscopique usuelles (optique, MEB = microscope électronique à balayage, MET = microscope électronique en transmission) sont complémentaires les unes des autres ; leur résolution spatiale respective va du micromètre pour l'optique au nanomètre pour les meilleurs MEB (équipés d'un canon à émission de champ), les MET les plus performants (CM300FEG du NCEM Berkeley) atteignant actuellement 0,075 nm. Ces microscopies sont d'autant plus lourdes à mettre en oeuvre (préparation de l'échantillon, réglage de l'appareil) que la résolution spatiale désirée est fine. La microscopie optique permet de réaliser des observations à grand champ en utilisant le pouvoir réflecteur d'un échantillon poli. Les possibilités qu'offre une microscopie électronique à balayage sont cependant plus étendues en raison de sa très forte profondeur de champ et des différents types de capteurs (détecteur d'électrons rétrodiffusés, détecteurs d'électrons secondaires standard ou "in lens", spectromètre dispersif en énergie EDS ¹) présents dans la colonne ou dans la chambre "échantillon". Les électrons secondaires à moyenne énergie (200 eV) portent une information morphologique de surface ; ceux qui émergent de l'échantillon avec une énergie de l'ordre de 10 eV, détectables essentiellement avec un détecteur "in lens", sont, de plus, sensibles au travail électronique de sortie du matériau. La microscopie électronique en transmission, qui fera l'objet dans la suite d'un paragraphe dédié, est, quant à elle, plus difficile à mettre en oeuvre, mais conduit généralement à des résultats déterminants en raison de l'extrême localisation des informations qu'elle procure. Outre une résolution spatiale inférieure à une distance inter-réticulaire, un MET moderne (par exemple le Tecnai F20 du Centre des Matériaux) peut être utilisé en mode balayage (STEM) et est pourvu de spectromètres dispersif en énergie (EDS = analyse chimique élémentaire à une échelle inférieure au nanomètre), de pertes d'énergie d'électrons

¹EDS : Energy Dispersion Spectroscopy

(ELS = analyse chimique, structure électronique, propriétés diélectriques et optiques...), de détecteurs de fond noir, fond clair et de diffusion à grand angle (HAADF = contraste de numéro atomique).

Dans le cadre de cette étude, la microscopie optique a permis de mesurer l'épaisseur des différentes couches de nos cellules SOFC avec une précision de l'ordre du micromètre. La détection des électrons rétrodiffusés dans le MEB Zeiss Gemini (tension d'accélération = 5 kV) sur sections transverses de nos cellules, couplée à l'analyse chimique par EDS, à l'utilisation d'une microsonde de Castaing (Cameca SX 50 équipée de 4 cristaux pour l'analyse chimique élémentaire quantitative) et aux techniques usuelles d'Analyse d'Image (logiciel utilisé Scion Image) nous a conduit à l'estimation de la proportion et de la répartition surfacique, puis volumique des différentes phases au sein de chaque couche. Ces informations sont évidemment essentielles ; cependant, étant données les dimensions de la poire d'interaction électrons-matière de laquelle sont émises les particules utilisées pour la caractérisation chimique (quelques μm^3), le couplage MEB/EDS/WDS² ne peut en aucun cas permettre la détection de phases parasites nanométriques ; c'est donc le MET qui doit être alors utilisé.

IV.2 Microscopie électronique en transmission

IV.2.1 Préparation des échantillons

a) Généralités

Réaliser des observations en microscopie électronique en transmission requiert la préparation d'un échantillon transparent aux électrons et dont l'épaisseur est suffisamment faible pour que le potentiel électronique du matériau n'altère que faiblement le front d'onde des électrons incidents. En pratique, l'épaisseur idéale doit être comprise entre 10 nm (Haute Résolution, Spectrométrie de Pertes d'Energie des Electrons) et 100 nm (étude des dislocations, MET conventionnelle, EDS...). Au delà, un grand nombre d'électrons sont absorbés et le faisceau subit un élargissement qui dégrade fortement la résolution spatiale du microscope. La préparation de tels échantillons nécessite l'emploi de techniques sophistiquées (tripode, dimpler, ultra-microtomie, amincissement électrolytique, bombardement ionique, nettoyage plasma, métallisation au carbone...) qui doivent être adaptées au type de matériau (isolant, conducteur, dureté, biologique...) et à la géométrie de l'objet à échantillonner. Ces techniques "conventionnelles" sont cependant très difficiles à mettre en oeuvre dans le cas spécifique de nos cellules où sont juxtaposées des couches micrométriques de compositions variées, denses et très poreuses. On a donc été amené à utiliser la technique du Faisceau d'Ions lourds Focalisés (FIB = Focused Ion Beam) dont la description est donnée dans la suite.

Dans un objet aussi fortement anisotrope qu'une cellule de SOFC (deux dimensions sont beaucoup plus grandes que la troisième), deux types d'échantillons sont intéressants à prélever :

- en section plane dans chaque couche parallèlement aux interfaces,
- en section transverse, c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire aux interfaces.

Le choix du type de lame mince à prélever dépend donc des informations recherchées lors de l'observation. Ainsi, la réactivité aux interfaces électrodes/électrolyte sera évidemment recherchée sur sections transverses tandis que des phénomènes stationnaires à composition constante seront plutôt étudiés sur sections planes.

Globalement, un FIB s'appuie sur la structure d'un microscope électronique à balayage, un faisceau d'électron permet donc d'obtenir une image de l'échantillon dans lequel sera prélevé une lame mince. Le FIB utilisé (le Duo-Mill de chez FEI, du National Center for Electron Microscopy à Berkeley [NCEM]) possède un canon à ions de gallium, dont le rôle est d'abraser l'échantillon, mais aussi d'imager celui-ci à l'aide des électrons émis du matériau sous l'effet du bombardement ionique. En outre, différentes

²WDS : Wavelength Dispersion Spectroscopy

sources (platine, or...) permettent de réaliser in-situ des dépôts protecteurs sur l'échantillon. Le faisceau d'ions de gallium, focalisé et accéléré sous une tension de 30 kV, agit comme un véritable bistouri nanométrique. Le principe de cette préparation d'échantillon est donc de creuser la matière massive avec ce "bistouri ionique" pour dégager une lame mince qui sera éventuellement extraite du massif.

Asservi en mode balayage, le faisceau d'ions permet de creuser rapidement l'échantillon, ou d'y faire un dépôt, selon une trame et une géométrie prédéfinies par le manipulateur au moyen du logiciel de gestion du FIB. On superpose donc à l'image du matériau, sur l'écran du FIB, un polygone grâce aux outils du logiciel (figure IV.1) ; ce polygone définit une surface qui sera soit creusée par le faisceau d'ions de gallium, soit recouverte d'un dépôt (généralement de platine ou d'or) dont le rôle est de protéger la lame émergente.

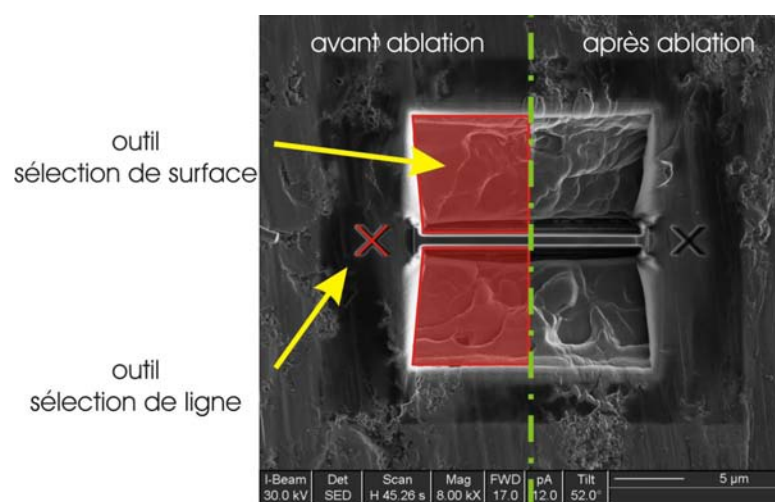


FIG. IV.1 – Outils de sélection à disposition

Les vitesses de dépôt et d'abrasion sont contrôlées par l'intensité du faisceau d'ions gallium. Le choix de l'intensité du faisceau incident dépend de deux paramètres : la surface de la zone sélectionnée par le polygone et la distance séparant cette zone de la lame finale à extraire. Ainsi, si la surface sélectionnée est grande il faudra augmenter l'intensité du faisceau pour réaliser la préparation de l'échantillon dans un temps raisonnable. Cependant, un faisceau de forte intensité induit dans le matériau des contraintes mécaniques importantes qui peuvent conduire à une déformation ou à une rupture de la lame finale ; on diminuera donc l'intensité du faisceau à l'approche de la lame, préalablement protégée par un dépôt lourd, ce qui conduit dans ce cas à diminuer aussi la surface de la zone sélectionnée.

Sur ce principe, selon que l'on part d'un échantillon massif ou d'un échantillon déjà pré-aminci, on peut préparer une lame mince par deux techniques FIB différentes : dans le premier cas, la lame finale (environ $8\text{ }\mu\text{m} \times 4\text{ }\mu\text{m} \times 0,1\text{ }\mu\text{m}$) est extraite du massif ; dans le second cas, une fraction de la lame pré-amincie est amenée à $0,1\text{ }\mu\text{m}$ mais n'est pas détachée de celle-ci, l'ensemble étant alors introduit dans le MET.

b) Première technique : "lift out"

Avant toute opération d'abrasion ionique, l'échantillon étant dans le FIB, il est essentiel de protéger la future lame, vue par la tranche, par un dépôt de platine, car le faisceau de gallium non parfaitement focalisé pourrait fortement endommager cette zone. L'abrasion est conduite en mode balayage de part et d'autre de la zone protégée selon une progression en escalier descendant limitée par le cadre polygonal imposé par l'expérimentateur. Après l'abrasion, il apparaît autour de la lame deux espaces vides dont la forme est proche de celle d'un prisme à base triangulaire (figure IV.2).

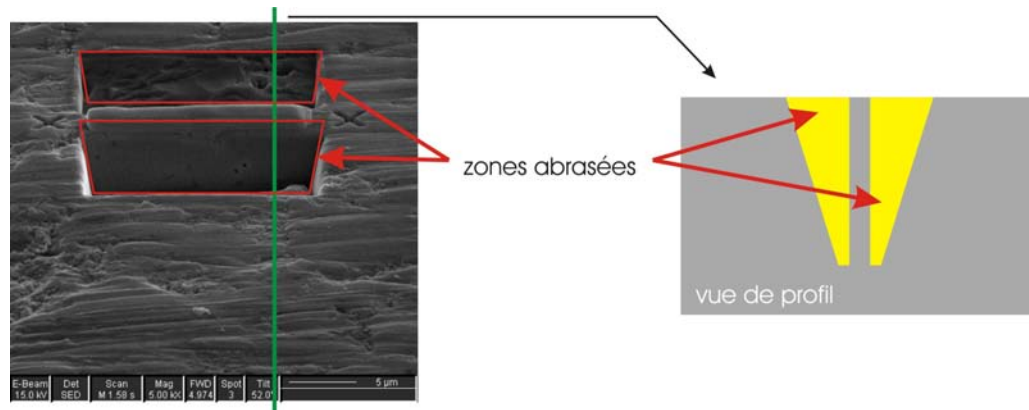


FIG. IV.2 – Zônes abrasées de chaque côté de la future lame

Avant de pouvoir extraire complètement la lame, il est nécessaire de souder celle-ci à une pointe de tungstène, asservie par des manipulateurs piézo-électriques, pour permettre sa récupération lorsque les trois côtés, par lesquels elle se trouve encore reliée au reste du matériau, auront été coupés à l'aide du faisceau d'ions (figure IV.3 et figure IV.4).

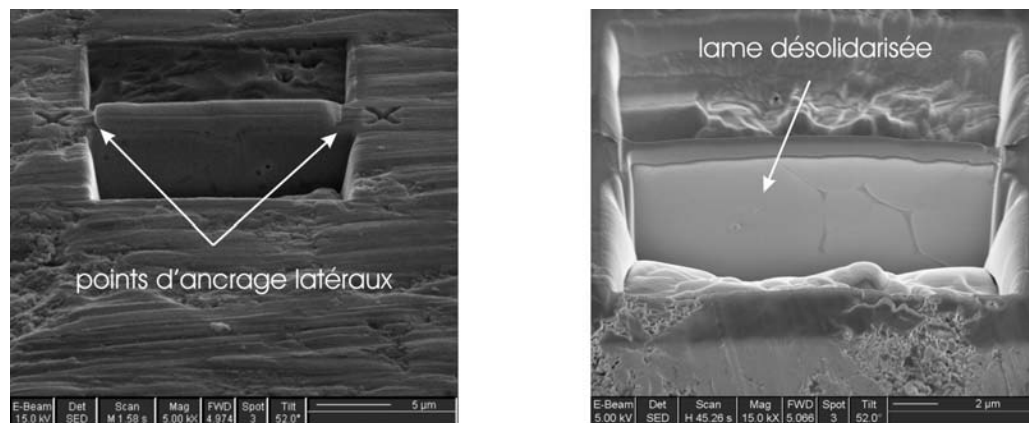


FIG. IV.3 – Elimination des points d'ancrage

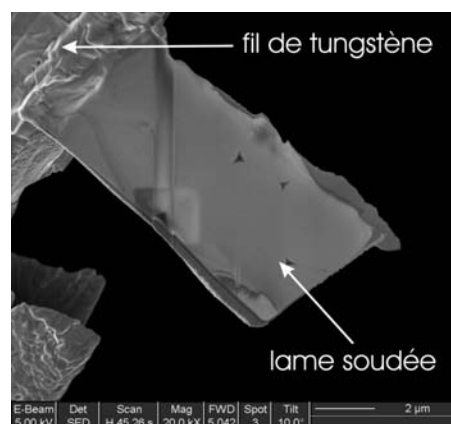


FIG. IV.4 – Lame collée sur fil de tungstène après extraction : il s'agit ici d'une lame prélevée dans l'électrolyte à proximité de la cathode ; on y remarque deux points triples

Elle est par la suite transférée in-situ sur une grille MET en cuivre à laquelle elle est soudée par un dépôt de platine. L'ensemble lame + grille est remarquablement solide pour un objet si petit.

c) Seconde technique

Dans le cas où le matériau peut être préalablement aminci mécaniquement jusqu'à une épaisseur inférieure à $50\text{ }\mu\text{m}$, il est possible de réaliser une lame mince par FIB de façon beaucoup plus rapide que par la technique "lift out". Cette technique consiste à venir éroder l'échantillon pré-aminci de chaque côté de la zone d'intérêt sélectionnée à l'aide du faisceau d'ions gallium. A la fin de l'opération, la lame aura une épaisseur de l'ordre de 100 nm , une largeur égale à $15\text{ }\mu\text{m}$ et une longueur pouvant atteindre $20\text{ }\mu\text{m}$. Cette opération s'effectue en plusieurs étapes ; la première consiste à enlever de chaque côté de la zone d'intérêt un volume de matière tel que l'épaisseur de la future lame atteigne $10\text{ }\mu\text{m}$ (figure IV.5).

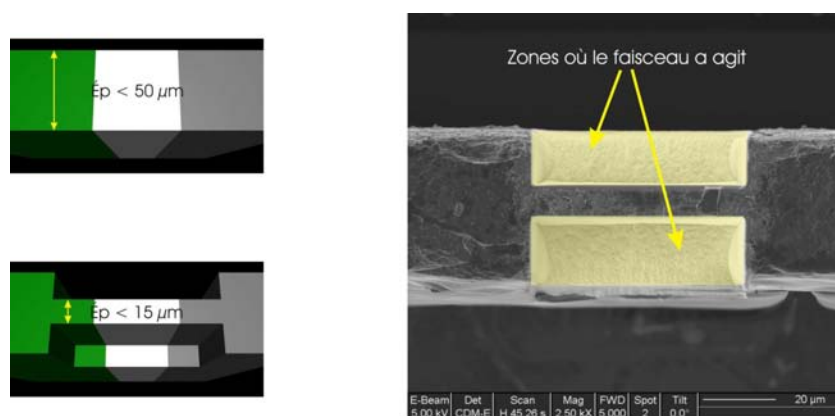


FIG. IV.5 – Amincissement préliminaire de l'échantillon

Une fois cette épaisseur atteinte, on utilise alors un programme qui permet de finaliser automatiquement l'amincissement aux dimensions désirées. Cette routine procède selon différentes phases : la première consiste à créer les repères permettant au programme de placer les outils de sélection et de corriger les dérives de l'image (figure IV.6) ; deux types de repères sont utilisés, les premiers, de forme circulaire, servent pour les faibles grossissements, et les seconds, correspondant à des croix, sont quant à eux utilisés pour les plus forts grossissements lors de la finalisation de la lame.

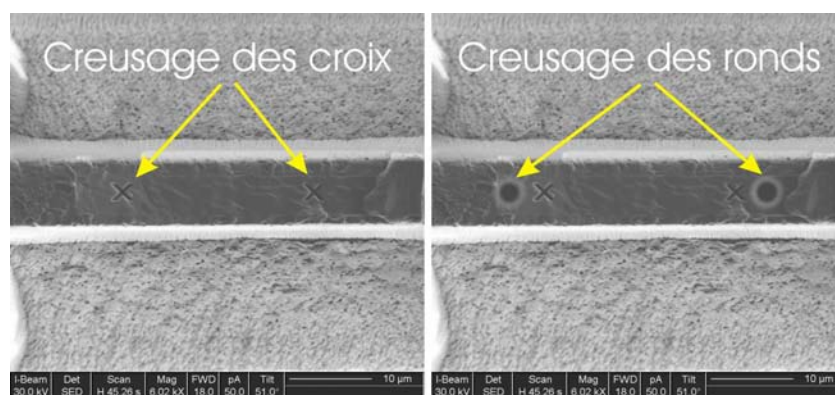


FIG. IV.6 – Réalisation des repères

Pour faciliter la reconnaissance des repères par le logiciel, une couche de platine est déposée en surface afin d'augmenter le contraste et d'aplanir légèrement la surface de l'échantillon (figure IV.7).

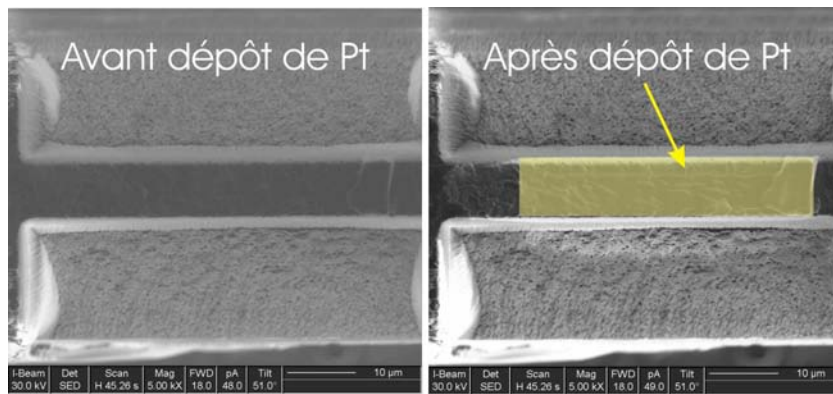


FIG. IV.7 – Dépôt de platine augmentant le contraste

De même que pour le "lift out", il est ensuite nécessaire de protéger la zone d'intérêt avec une couche de platine avant l'abrasion aux ions gallium (figure IV.8).

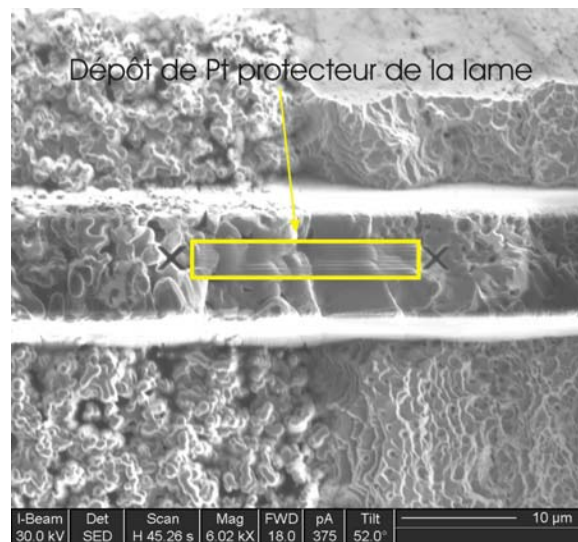


FIG. IV.8 – Protection du dessus de la lame

L'intensité du faisceau est modulée en fonction de la proximité de la zone d'intérêt (20000 pA pour 2,5 μm , 5000 pA pour 1,5 μm , 3000 pA pour 0,7 μm , 1000 pA pour 0,25 μm et 300 pA pour 0,05 μm), c'est-à-dire pour une épaisseur finale de lame de 0,1 μm . Après ces abrasions successives, il est possible de continuer "manuellement" jusqu'à l'apparition d'une légère perforation de la lame ; de cette façon, on peut obtenir des zones très fines qui permettent de réaliser de bonnes observations en transmission.

IV.2.2 Mise en œuvre de la Microscopie Electronique en Transmission

Pour des raisons techniques, même s'ils sont beaucoup plus versatiles que par le passé, les microscopes électroniques en transmission modernes ne sont pas complètement polyvalents ; la raison principale est liée aux impératifs géométriques contradictoires requis pour obtenir une sonde très fine à vocation analytique, qui demande une forte convergence du faisceau, et pour générer du contraste de phase qui, au contraire, demande un faisceau le plus parallèle possible. Par ailleurs, les capacités d'inclinaison de l'objet jouent au détriment de la distance entre les pièces polaires de la lentille objectif, et donc de la résolution spatiale ; en conséquence, un MET optimisé pour l'étude des dislocations, qui nécessite de pouvoir explorer un maximum de directions cristallographiques, ne sera pas adapté pour imager

un objet sous des conditions de contraste de phase dites de Haute Résolution. Ainsi, on trouve des MET qui allient une bonne résolution spatiale (de l'ordre de 0,2 nm) à une sonde de faible dimension (de l'ordre de 1 nm), mais les microscopes les plus performants (résolution spatiale inférieure à 0,1nm ou taille de sonde de l'ordre de 0,2 nm ou inclinaison de $\pm 50^\circ$) sont dédiés à une technique et une application spécifique. On distinguera donc des microscopes à vocation analytique (comme le nouveau MET Tecnai F20ST de chez FEI installé récemment au Centre des Matériaux de l'ENSMP), d'autres destinés à l'imagerie Haute Résolution, d'autres optimisés pour les études de déformation plastique, d'autres spécialisés pour les applications biologiques.

Plusieurs microscopes électroniques en transmission ont été utilisés pour cette étude, essentiellement pour des analyses chimiques élémentaires avec une fine taille de sonde et pour imager la structure atomique de nos matériaux en contraste de phase. En ce qui concerne l'analyse chimique, on a mis en œuvre :

- le TEM/STEM Tecnai F20ST du Centre des Matériaux, utilisé sous une tension d'accélération de 200KV, avec une taille de sonde de 2nm en mode balayage (STEM = Scanning Transmission Electron Microscopy) et avec un détecteur de contraste de numéro atomique (détecteur HAADF = High Angle Annular Dark Field) et un spectromètre détectant les photons X dispersés en énergie (EDXS = Energy Dispersive X-ray Spectrometer) ; l'analyse X est gérée par les logiciels TIA et Digital Micrograph ; des pointés d'analyse chimique semi-quantitatives et des profils ont été réalisés sur les échantillons préparés par FIB (en " lift-out " et en " standard ") ;
- le TEM/STEM CM200 FEG de chez FEI, du National Center for Electron Microcopy (Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, USA) sous des conditions expérimentales comparables à celles décrites ci-dessus, hormis la détection en mode STEM à grand angle non disponible sur cet appareil.

Pour l'observation en contraste de phase (Haute Résolution) de nos matériaux, et en particulier des joints de grains de l'électrolyte, on a utilisé le MET CM300 Ultra-Twin FEG de chez FEI, du National Center for Electron Microcopy, spécialement dédié à la Haute Résolution. Il est le microscope ayant atteint à ce jour la meilleure résolution spatiale (0,075 nm) ; des images réalisées à 300KV sous ces conditions (faisceau parallèle, défocalisation proche de Scherzer, correction de coma et d'astigmatisme de l'objectif...) nécessitent un important travail informatique de reconstruction de contraste à plusieurs focalisations ; ce MET a été utilisé pour obtenir des images de structure atomique de la zircone (avec du manganèse en solution solide) et des interfaces entre grains de zircone à proximité immédiate de la cathode en manganite de lanthane, pour tenter de détecter des films de phases parasites ségréguées aux joints de grains.

IV.3 Mesures électriques

IV.3.1 En courant alternatif : spectroscopie d'impédance

a) Description

Les performances électriques dépendent en majeure partie de la microstructure des cellules. Les grains et les joints de grains ne se comportent pas de façon identique vis-à-vis de la conduction. Le comportement des grains peut être assimilé à celui d'un monocristal alors que celui des joints de grains s'en éloigne significativement, à cause de leurs nombreux défauts intrinsèques et de l'éventuelle précipitation d'une phase isolante.

La spectroscopie d'impédance est une technique de caractérisation qui permet de séparer la contribution de chaque constituant microstructural : grains, joints de grains et porosité. Elle s'appuie sur la différence de capacité électrique qui existe entre ces éléments ; donc en mesurant l'impédance d'un matériau sur une certaine plage de fréquence ; les différents phénomènes seront ainsi mis en évidence.

L'impédance électrique $Z(\omega)$ d'un élément est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée au courant résultant. C'est un nombre complexe qui, en coordonnées cartésiennes, s'écrit :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) \quad (\text{IV.1})$$

Dans le cas des cellules, chacun des phénomènes se produisant dans les grains, joints de grains et électrodes se modélise par un circuit RC parallèle de pulsation caractéristique ω_0 qui lui est propre. Elle est égale à :

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \quad (\text{IV.2})$$

Lorsqu'on représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, on observe pour ce type de circuit un demi cercle de rayon $R/2$ (voir figure IV.9).

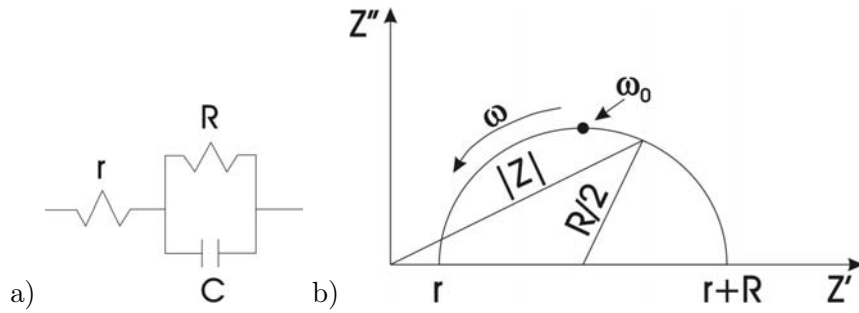


FIG. IV.9 – Circuit $r/(RC)$ et diagramme d'impédance associé

La fréquence pour laquelle est obtenue l'impédance complexe la plus élevée est reliée à la pulsation caractéristique par :

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad (\text{IV.3})$$

Le spectre d'impédance d'un matériau présente généralement trois demi-cercles ou arcs de cercle (voir figure IV.10) :

- aux basses fréquences (10^{-2} à 10 Hz) correspond l'arc associé aux phénomènes se produisant aux électrodes,
- aux fréquences moyennes (10 à 10^5 Hz) correspond la réponse des joints de grains,
- aux hautes fréquences ($<10^5$ Hz) correspond la réponse des grains.

L'appareil utilisé pour ces mesures est un spectromètre d'impédance HP 4192 A. Il permet de réaliser des mesures avec des fréquences allant de 5 Hz à 13 MHz. Cette plage de fréquence est suffisante pour mettre en évidence l'influence des grains et des joints de grains si la cellule est chauffée à 400-500 °C. Pour réaliser ces mesures, la cellule instrumentée est placée dans un four permettant de contrôler l'atmosphère environnante de l'échantillon.

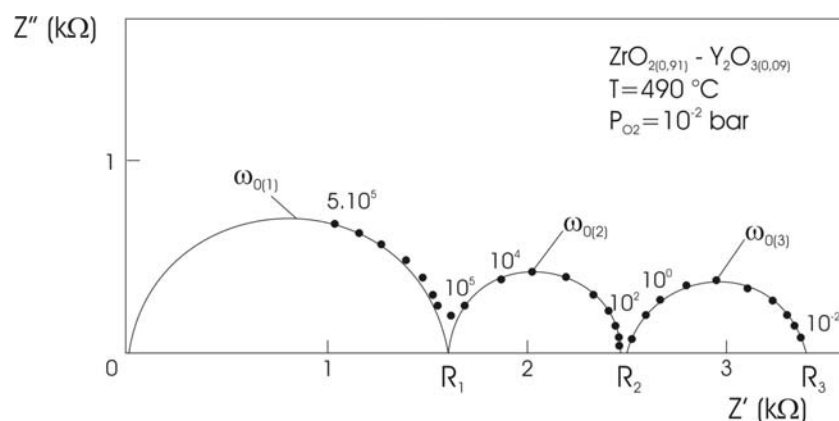


FIG. IV.10 – Diagramme d'impédance complexe d'un électrolyte [DÉPORTES et al., 1994]

b) Mise en application

La géométrie de la cellule étudiée détermine le genre d'informations qui peuvent être obtenues par spectroscopie d'impédance. Le nombre d'électrodes et leur emplacement permet de classer les cellules en trois familles.

Les cellules électrochimiques symétriques constituent la première famille. Elles comportent deux électrodes de surfaces identiques soumises à la même réaction chimique (voir figure IV.11).

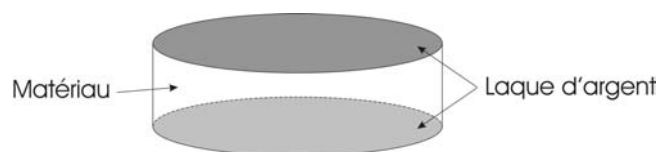


FIG. IV.11 – Cellule électrochimique symétrique

L'étude d'une réaction d'électrode n'est envisageable dans ce cas que pour de faibles surtensions de l'électrode de travail. Ce type de cellule est principalement utilisé pour les mesures de conductibilité et de constante diélectrique. Les valeurs obtenues caractérisent l'ensemble du matériau caractérisé.

Le deuxième type de cellules électrochimiques propose une dissymétrie des électrodes : l'électrode de travail doit être ponctuelle alors que la contre-électrode doit présenter une grande surface (voir figure IV.12).

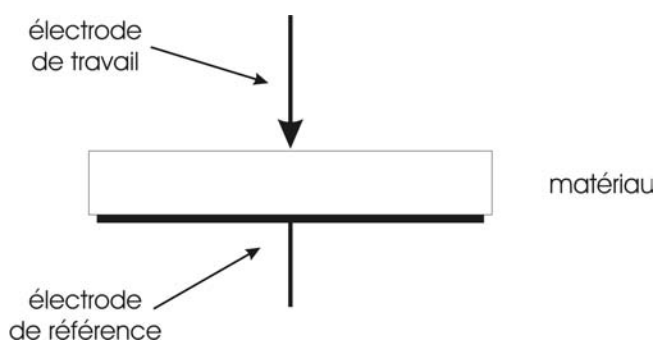


FIG. IV.12 – Cellule électrochimique dissymétrique

Cette différence de surface permet de caractériser l'électrode de travail, les phénomènes se produisant au niveau de la contre-électrode sont négligés à cause de son caractère impolarisable dû à sa grande surface (faible densité de courant). Il est cependant nécessaire que l'activité électrochimique de l'espèce réactive soit différente de chaque côté du matériau.

La dernière famille de cellules électrochimiques est la mieux adaptée pour l'étude des réactions d'électrode. Ces cellules sont constituées de trois électrodes : deux permettent la circulation d'un courant et la troisième, non polarisée, permet de mesurer les surtensions (voir figure IV.13).

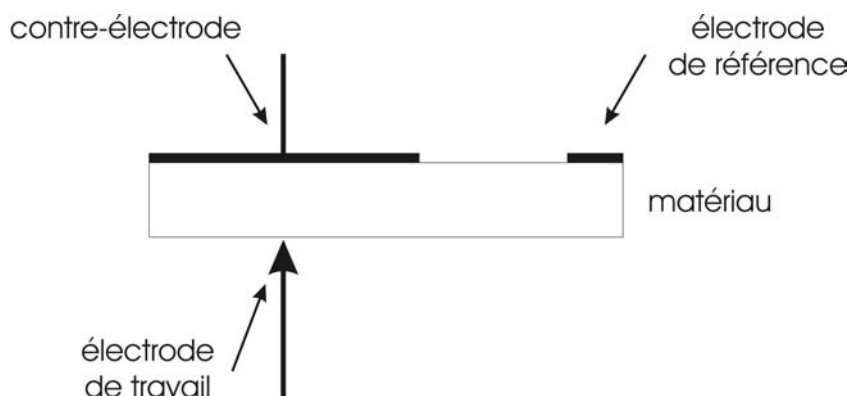


FIG. IV.13 – Cellule électrochimique à trois électrodes

Dans ce type de cellules, la géométrie et l'emplacement des trois électrodes sont importants. L'électrode de référence ne sera efficace que si elle est en contact avec une seule courbe d'isopotential.

Pour respecter la condition importante liée à ce montage, à savoir potentiel de l'électrode de référence fixé, il faut ajuster la distance séparant cette électrode de l'électrode de travail et dans le cas d'un matériau fin, préférer la configuration de gauche de la figure IV.14 qui correspond à une cellule dite symétrique.

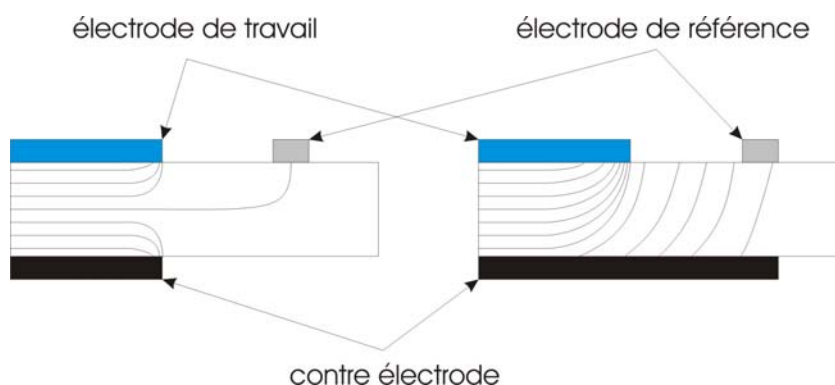


FIG. IV.14 – Distribution des lignes d'isopotential

IV.3.2 En courant continu

Les mesures utilisant un courant alternatif permettent de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu lors du fonctionnement d'une pile. Cependant, il est important de pouvoir déterminer les propriétés électriques d'une cellule, comme la densité de puissance pouvant être délivrée ou la résistivité électronique des électrodes. Pour cela il est plus simple d'utiliser un courant continu.

a) Mesure de résistivité

Dans le cadre du suivi du vieillissement d'une cellule ou alors pour estimer l'impact d'un changement apporté à l'élaboration d'une couche, il est utile de mesurer la résistivité des électrodes. Pour cela, c'est la méthode des quatre points qui est utilisée. Son principe est simple mais délicat à mettre en œuvre. Il faut faire circuler dans l'échantillon un courant parfaitement connu et mesurer la tension résultante entre deux points de l'échantillon ; la distance d séparant ces deux points doit être, elle aussi, mesurée avec précision (figure IV.15).

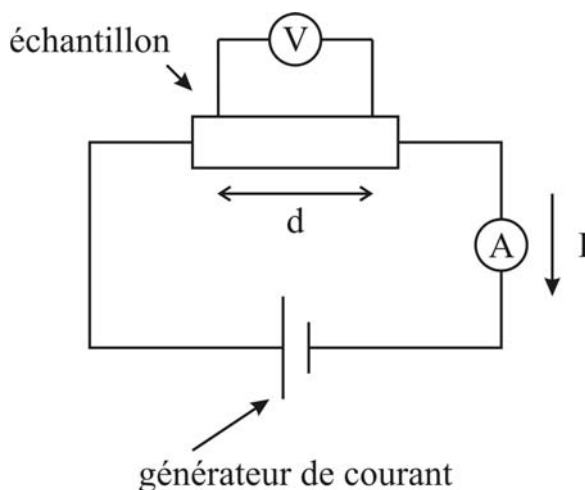


FIG. IV.15 – Schéma de principe de la mesure de résistivité par la méthode des 4 points

Pour les mesures de résistivité à chaud, un dispositif, pouvant être placé dans le four, est utilisé. L'échantillon peut se présenter sous diverses formes : un disque de 50 mm de diamètre ou une bande rectangulaire ou un lingot. Quatre fils de platine sont disposés à travers l'échantillon préalablement perforé (figure IV.16).

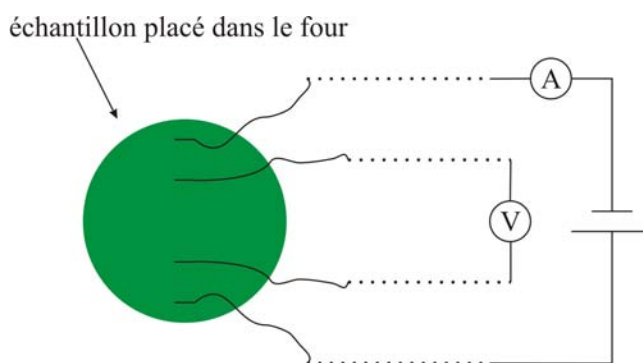


FIG. IV.16 – Montage utilisé pour réaliser les mesures à chaud (vue de dessus)

Pour assurer un bon contact électrique entre ces fils et le matériau, une goutte de pâte de platine est déposée pour réaliser une brasure. L'échantillon subit ensuite un cycle de frittage qui, outre la solidification du matériau, permet également d'éliminer les liants de la pâte de platine.

Pour connaître précisément la section par laquelle passe le courant, il est préférable de placer les fils mesurant la tension dans une zone de l'échantillon où les lignes de courant sont parallèles (figure IV.17). De cette façon la section de l'échantillon peut être assimilée à la section traversée par le courant.

Un générateur de courant est employé pour appliquer l'intensité permettant de mesurer la tension. Un suivi cinétique de l'augmentation de la résistivité d'un matériau est possible avec l'utilisation du

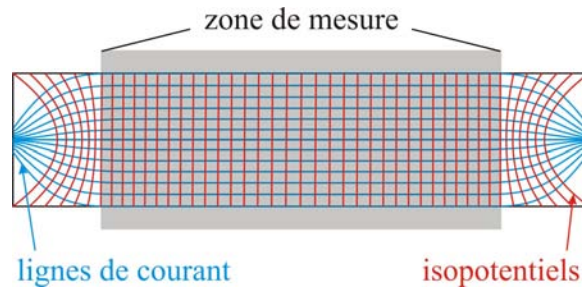


FIG. IV.17 – Zone où peut être mesurée la tension (vue de dessus)

dispositif interne au four. Le courant appliqué est fixé à une valeur choisie en fonction du matériau, de sa géométrie et de la puissance maximale de sortie du générateur. Les générateurs présentant toujours une limitation en puissance maximale de sortie, la délivrance d'une intensité trop élevée ne pourrait pas être satisfaite lorsque la résistance du matériau augmente. La conversion directe de la courbe de tension en courbe d'évolution de la résistance serait impossible, l'enregistrement en parallèle de l'intensité débitée par le générateur serait alors nécessaire.

b) Détermination de la densité de puissance

Pour caractériser un générateur de courant, il est fréquent de tracer la courbe représentant la tension aux bornes de celui-ci en fonction du courant débité. On peut ainsi en déduire la densité de puissance de la cellule. Ces caractéristiques permettent de comparer nos résultats avec ceux qu'obtiennent les autres groupes de recherche ainsi que les fabricants. De plus, la densité de puissance affiche un maximum qui correspond aux conditions de tension et d'intensité d'utilisation les plus efficaces. Pour réaliser ces mesures, il faut placer la cellule dans ces conditions de fonctionnement, à savoir :

- une température de 800 °C,
- la cathode exposée à l'air,
- l'anode exposée à de l'hydrogène.

Il ne doit pas y avoir de contact gazeux direct entre les deux compartiments d'électrode ; sinon, l'oxydation de l'hydrogène se produisant en phase gazeuse, aucune énergie électrique ne serait produite. Les jonctions cellule-compartiment gazeux doivent donc être parfaitement étanches. Il faut aussi placer de chaque côté de la cellule une grille métallique permettant de collecter le courant et un thermocouple destiné à contrôler la température de chaque électrode.

Un montage comprenant toutes ces spécifications a été conçu, dessiné et réalisé au laboratoire (figure IV.19) en prenant comme exemple le montage Gaz de France. Il est constitué d'un assemblage en alumine et d'un four. L'assemblage est décomposable en cinq parties :

- deux sont consacrées à l'alimentation en gaz du montage,
- deux permettent l'alimentation de la cellule en gaz,
- la dernière permet de tenir en place la cellule, les grilles métalliques et les thermocouples.

La cellule est placée entre deux anneaux en alumine dense. Ils permettent de conditionner la cellule en dehors du four, en y plaçant les électrodes en platine. L'étanchéité au niveau de la cellule et des anneaux peut être réalisée à l'aide d'une pâte de verre qui durcit à chaud, empêchant ainsi tout passage de gaz. Toutefois, il est possible d'utiliser le montage sans pâte de verre, ceci afin d'éviter l'apparition de contraintes mécaniques dues à la dilatation différentielle des pièces et de la cellule. La cellule instrumentée se positionne entre les deux arrivées de gaz. L'alimentation en hydrogène est assurée par le compartiment du bas, la faible densité de ce gaz facilitant sa diffusion au sein de l'anode ; l'alimentation en oxygène, quant à elle, se fait par la partie supérieure du montage. Un thermocouple

est placé au niveau de la cellule à l'extérieur des bagues ; il permet de mesurer la température de la cellule.

Lorsque le montage est prêt, les régulations de température du four et de débit volumique des gaz sont activés. La vitesse de montée en température est de $100\text{ }^{\circ}\text{C.h}^{-1}$. Les débits volumiques d'air et d'hydrogène sont fixés dans un premier temps à 100 ml.min^{-1} ; il est toutefois possible de les augmenter s'ils deviennent le facteur limitant des mesures. L'enregistrement de la tension à vide de la cellule permet de détecter la fin de l'étape de réduction de l'anode. En effet, lorsqu'une quantité suffisante d'oxyde de nickel est réduite alors la percolation du réseau de nickel est atteinte. A partir de ce moment, l'anode et la cathode jouent le rôle d'électrodes permettant de mesurer la tension aux bornes de l'électrolyte. Lorsque cette tension approche la valeur théorique attendue, à savoir $0,96\text{ V}$, les mesures de courant et de tension peuvent être réalisées. Un délai d'une heure est toutefois respecté afin de stabiliser la cellule et de réduire la faible proportion d'oxyde de nickel restant. Pour caractériser la cellule, il est nécessaire de faire varier l'intensité qu'elle fournit. Pour cela une résistance variable allant de $1\text{ m}\Omega$ à $1\text{ M}\Omega$ est reliée aux deux bornes de sortie de la cellule. L'acquisition de l'intensité débitée et de la tension aux bornes de la cellule est réalisée manuellement et permet de tracer les courbes $U = f_1(I)$ et $P = f_2(I)$ (figure IV.18).

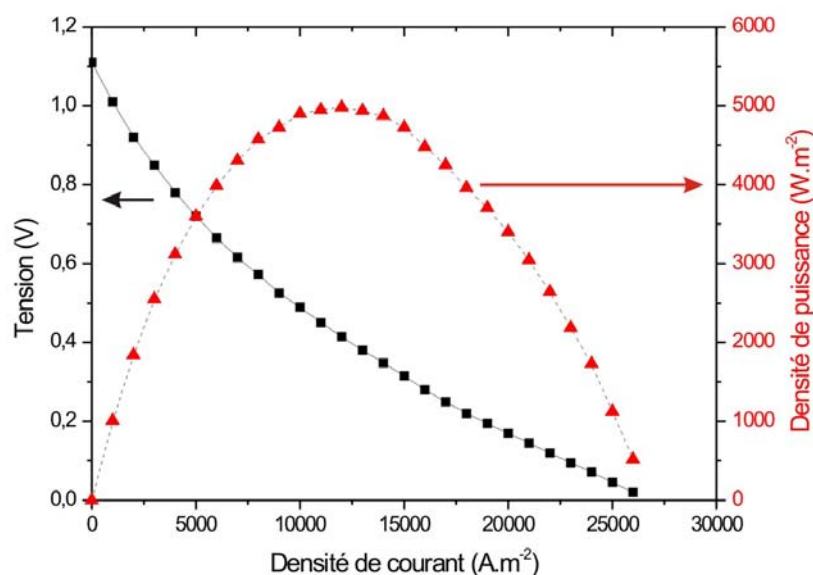


FIG. IV.18 – Allure générale des courbes $U = f_1(I)$ et $P = f_2(I)$

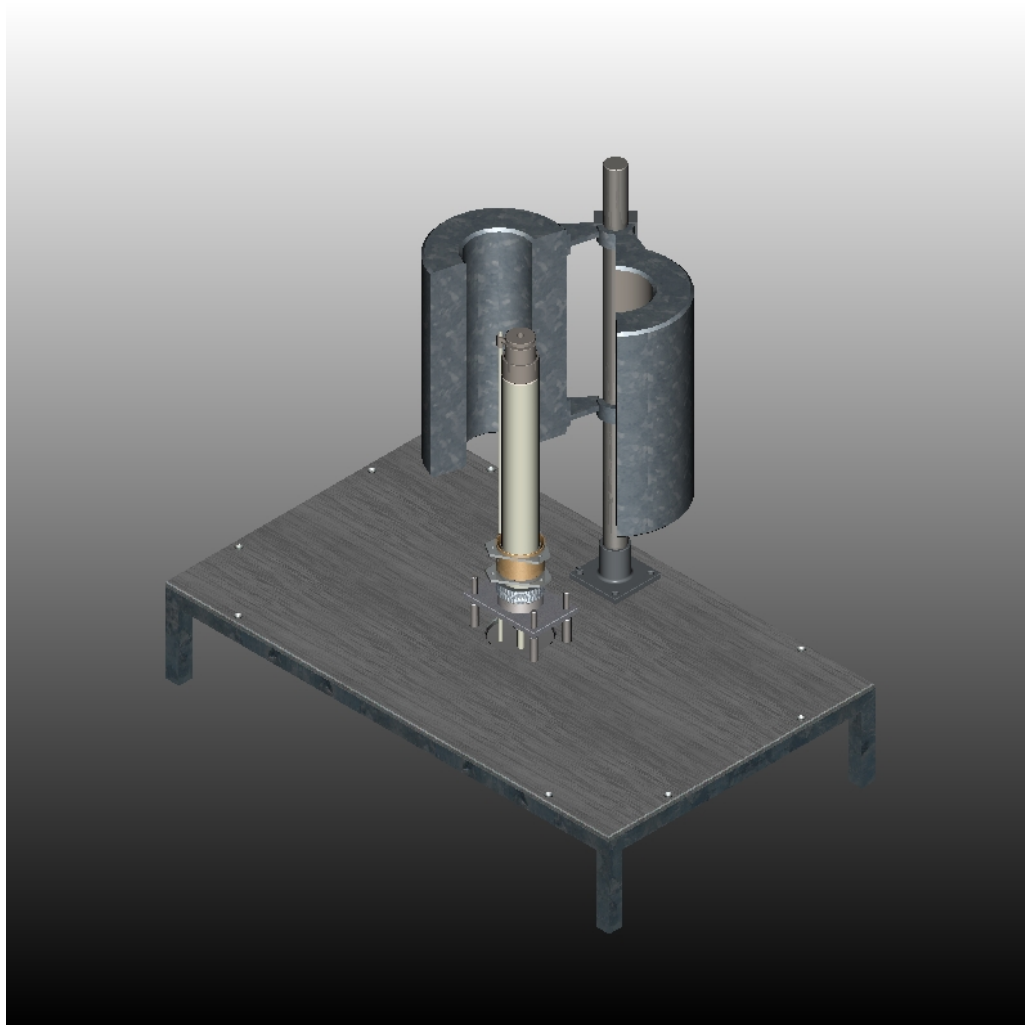


FIG. IV.19 – Montage utilisé pour les mesures électriques à chaud

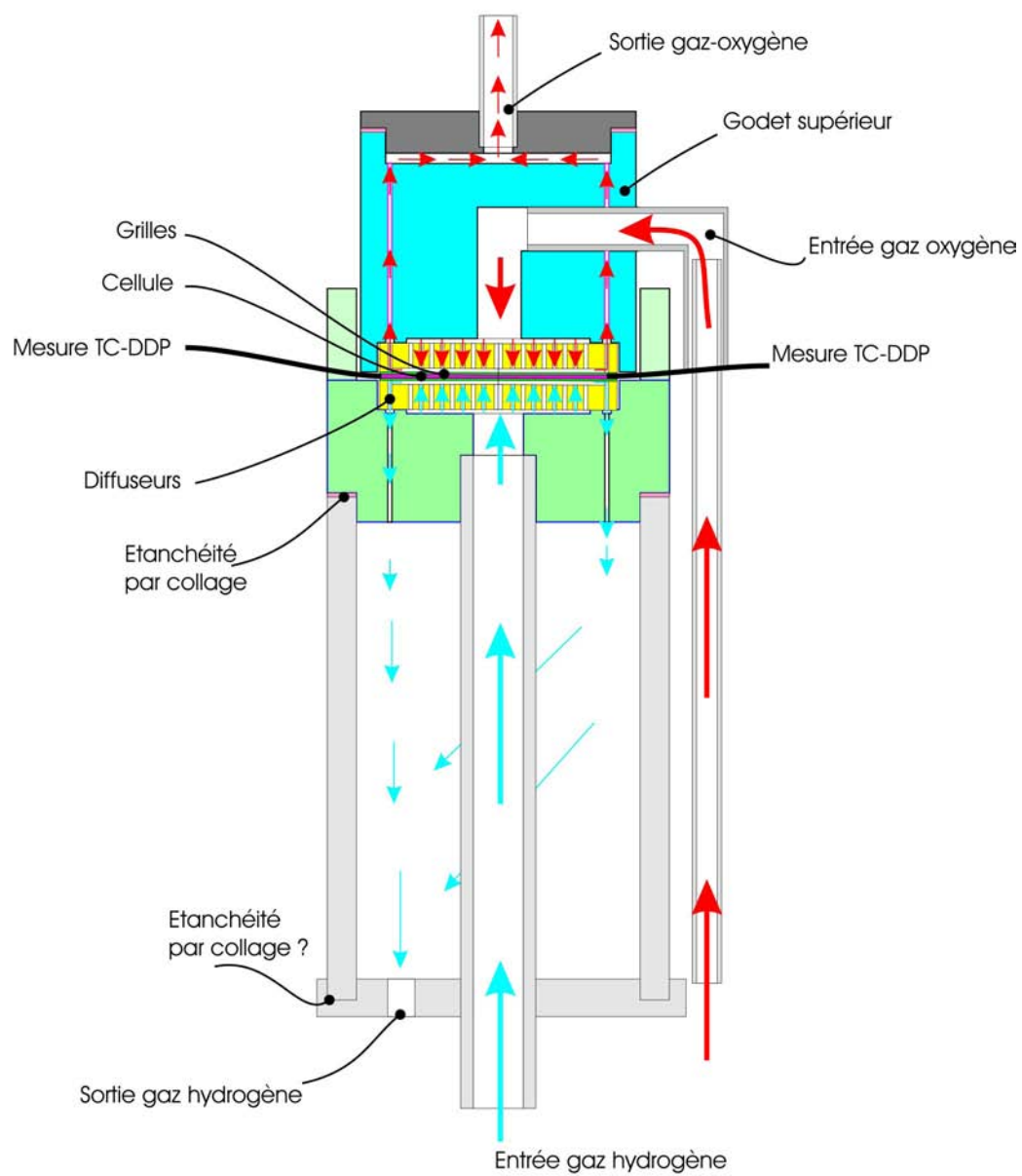


FIG. IV.20 – Vue en coupe du montage

Troisième partie

**PERFORMANCES DES CELLULES -
OPTIMISATION DES
MICROSTRUCTURES ET DU
PROCEDE**

Chapitre V

Résultats obtenus initialement et analyse des problèmes

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| V.1 | Cellules obtenues au début de l'étude | 63 |
| V.1.1 | Point sur le procédé | 63 |
| V.1.2 | Performances électriques | 64 |
| V.1.3 | Analyse des causes | 65 |
| V.2 | Analyse microstructurale des cellules après élaboration et caractérisation électrique | 67 |
| V.2.1 | Observations MEB | 67 |
| V.2.2 | Diffraction des rayons X | 68 |
| V.2.3 | Analyse en microscopie électronique en transmission | 70 |
| V.2.4 | Caractérisation de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance | 78 |

V.1 Cellules obtenues au début de l'étude

V.1.1 Point sur le procédé

A la fin de l'étude précédente et au début de celle-ci, il a été nécessaire de procéder au co-coulage de l'anode et de l'électrolyte afin d'éviter tout délaminage entre ces deux couches lors du frittage des cellules. Ce changement a résolu un problème majeur rencontré lors du traitement thermique. Cependant, il en reste deux ; à savoir, la fissuration transverse des cellules et la diffusion du manganèse de la cathode vers l'anode.

La fissuration des cellules est due à la présence de contraintes mécaniques trop élevées, générées par la différence de contraction entre les trois couches d'une cellule lors de l'étape de refroidissement. Lors de l'étude précédente, la première solution utilisée pour améliorer la tenue mécanique a été d'augmenter l'épaisseur de l'électrolyte. En passant celle-ci de $50\text{ }\mu\text{m}$ à $100\text{ }\mu\text{m}$, la tenue au frittage a été effectivement améliorée au détriment cependant des performances électriques ; des cellules de ce type ne permettent pas, à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, d'obtenir de fortes densités de puissance. Les résultats étaient proches de 1 mW.cm^{-2} . La deuxième solution envisagée a été de réaliser une anode bicouche présentant une évolution de la fraction volumique de zircone. La première couche, en contact avec l'électrolyte, riche en zircone et la seconde riche en nickel. Cependant l'anode contenant le plus de zircone n'était pas conductrice

électronique en raison d'une trop faible fraction volumique de nickel. L'augmentation de la distance de diffusion des ions oxygène (électrolyte + anode 1) limite les performances électriques. La densité de puissance mesurée est là aussi, de l'ordre de 1 mW.cm^{-2} . La dernière solution appliquée pour augmenter la résistance mécanique est d'introduire une macroporosité dans l'anode afin d'abaisser le coefficient de dilatation thermique apparent. Cette solution a permis d'obtenir des cellules intactes après frittage avec une épaisseur d'électrolyte compatible avec la température de fonctionnement visée pour ces cellules.

Après analyses en micro-sonde X et observations MEB, la diffusion de manganèse a été imputée à un mauvais contrôle de l'état de surface de l'électrolyte lors du coulage en bande. En effet, il est possible d'observer des trainées sur une bande après le passage du sabot. Elles sont dues à la présence de particules de barbotine séchée, provenant de l'étape de dégazage, qui viennent se placer entre la lame du sabot et le support de coulage. Il est donc nécessaire d'apporter un soin particulier lors du versement de la barbotine dans le sabot. Le co-coulage anode/électrolyte a introduit une nouvelle cause de diffusion du manganèse. Si les paramètres de co-coulage ne sont pas optimisés, il est possible d'observer l'infiltration de la barbotine d'anode dans celle d'électrolyte. Les deux paramètres à régler sont la vitesse de déplacement du sabot lors du dépôt de l'anode et la rhéologie de la barbotine d'anode.

En dernier lieu, il n'était pas possible d'obtenir une cellule intacte après frittage en respectant les épaisseurs rencontrées fréquemment pour les trois couches d'une SOFC :

- supérieure à $500 \mu\text{m}$ pour l'anode,
- inférieure à $50 \mu\text{m}$ pour l'électrolyte,
- et entre 150 et $200 \mu\text{m}$ pour la cathode.

Les contraintes mécaniques étant encore supérieures à la résistance à la rupture des électrodes et de l'électrolyte, il a été décidé d'élaborer des cellules présentant une cathode plus épaisse et une anode plus fine. De cette façon la résistance mécanique de la cellule se retrouve renforcée et les contraintes appliquées lors du refroidissement diminuées. Les épaisseurs utilisées sont :

- électrolyte : $50 \mu\text{m}$,
- anode : $200 \mu\text{m}$,
- cathode : $300 \mu\text{m}$,

V.1.2 Performances électriques

Après ces différentes modifications du procédé, plusieurs cellules ont résisté à l'étape de frittage et ont permis de réaliser des caractérisations électriques. Elles ont été effectuées par le laboratoire compétent de Gaz de France. A l'issue de ces différentes caractérisations, il s'est avéré que les densités de puissance obtenues, qui sont de l'ordre de 30 mW.cm^{-2} pour la meilleure cellule (figure V.1.a)), sont d'un ordre de grandeur inférieures à celles attendues. De plus les performances se sont dégradées rapidement dans tous les cas.

En à peine cinq jours, les densités de puissance chutent d'environ 90%. Aux vues de ces piètres performances une réflexion a été menée pour expliquer quelles pouvaient être les raisons de ce manque de densité de puissance et de ce vieillissement accéléré.

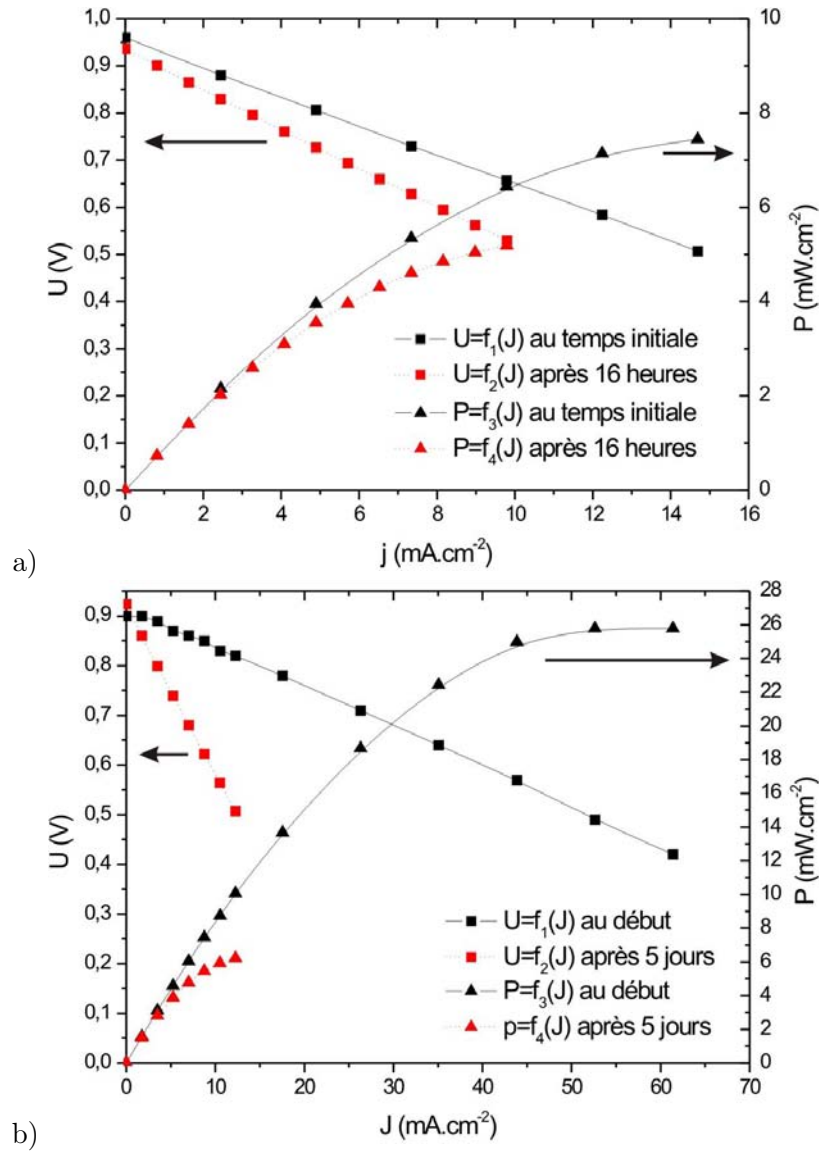
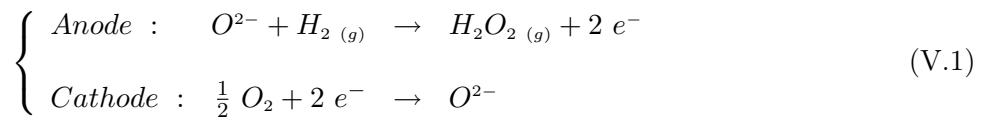


FIG. V.1 – a) Caractérisation de la cellule 1 b) caractérisation de la cellule 2

V.1.3 Analyse des causes

Il y a deux causes qui peuvent expliquer les faibles performances :

- une électrode au moins ne joue pas son rôle et ne permet pas la demi-réaction qui lui est associée (équations V.1),
- ou au moins l'une des couches présente une résistivité ionique et/ou électronique trop importante.



Ces défauts peuvent provenir d'une mauvaise formulation de la barbotine, ou d'une évolution de la microstructure et des compositions lors du traitement thermique. Nous allons reprendre en détail les deux possibilités.

a) Discussion sur ces hypothèses

On a montré dans le chapitre I.3 que, pour que les demi-réactions se produisent aux électrodes, il était nécessaire de faire entrer en contact le gaz circulant dans l'électrode avec un conducteur ionique et un conducteur électronique. Ainsi, pour que la zone de réaction soit la plus étendue possible, les trois sous-réseaux doivent percoler dans chaque électrode. Ces dernières sont constituées par :

- le matériau conducteur électronique,
- le matériau conducteur ionique,
- et les porosités.

Dans l'anode, le nickel joue le rôle de conducteur électronique. Il est introduit dans la barbotine dans une proportion qui permet d'atteindre la limite inférieure de fraction volumique donnant lieu à une percolation du réseau, ceci pour éviter de générer trop de contraintes lors du traitement thermique. Par conséquent, le seuil de percolation peut ne pas être atteint si lors d'une étape du procédé, la fraction volumique de porosité est artificiellement augmentée. Ceci peut se produire par exemple dans le cas d'un séchage trop rapide des cellules ou si les cellules ne sont pas fréquemment décollées des supports ; le retrait obtenu n'est alors pas suffisant et génère même plus de porosité. Il est donc nécessaire de s'assurer que la fraction volumique de nickel soit suffisante pour atteindre le seuil la percolation. Il est aussi possible de perdre la percolation si une agglomération des grains de nickel a lieu. Cette évolution microstructurale thermoactivée peut se produire lors du fonctionnement de la cellule.

Dans la cathode, c'est le manganite de lanthane qui assure la conductivité électronique. La fraction volumique en est supérieure à la limite de percolation dans des proportions plus élevées que dans le cas du nickel. En effet, le coefficient de dilatation du LSM étant proche de celui de la zircone yttrée, il n'entraîne donc pas l'apparition de contraintes lors du traitement thermique. Il n'y a donc pas de risque de ne pas atteindre le seuil de percolation par manque de matière ou présence trop importante de porosité. Par ailleurs, vues les températures atteintes lors du co-frittage, il ne faut pas exclure la possibilité d'une perte de percolation du réseau de LSM par réactivité avec YSZ. En effet, la littérature suggère la formation à 1200 °C d'une phase pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ à partir de YSZ et du manganite de lanthane dopée à 15 % en strontium ¹. Pour de forts taux en strontium (30 %), la phase isolante $SrZrO_3$ est aussi évoquée ². Dans ces travaux, les phases isolantes ioniques et électroniques sont apparues, il est vrai, après un très long traitement thermique pour des compositions non optimisées en strontium. Les essais de synthèse de LSM chez Rhodia ont montré que le minimum de réactivité était obtenu pour une teneur en strontium cālée sur 20 % ; c'est cette composition que nous avons utilisées.

La perte de percolation pour la conduction électrique n'est pas la seule cause possible d'une augmentation rédhibitoire de la résistance interne de la cellule : il faut y ajouter les éventuelles ségrégations isolantes aux joints de grains et/ou la diffusion d'un élément au détriment de la conductibilité des phases présentes.

b) Conclusion

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer les médiocres propriétés électriques de nos cellules. Cependant seule une analyse microstructurale permettra d'apporter une réponse définitive quant aux origines de ce manque de performances. C'est pour cette raison que les diverses méthodes d'analyses disponibles ont été mises en œuvre pour résoudre ce problème.

¹[BRUGNONI et al., 1995]

²[YOKOKAWA et al., 1990]

V.2 Analyse microstructurale des cellules après élaboration et caractérisation électrique

Pour pouvoir interpréter nos propriétés et identifier les mécanismes et phénomènes microstructuraux sous-tendus par les hypothèses précédentes, et bien sûr pour y trouver remède, différentes analyses ont été menées à l'aide d'un MEB, d'un appareil de diffraction des rayons X et d'un MET.

V.2.1 Observations MEB

D'éventuelles réactions étant susceptibles de s'amorcer à l'interface entre la zircone et le manganite de lanthane, nous avons décidé d'observer une cathode après dissolution chimique complète du LSM. Pour ce faire, la différence de solubilité dans l'acide chlorhydrique entre le LSM et les phases parasites est mise à profit : une cellule frittée à 1350 °C est plongée pendant deux heures dans de l'acide chlorhydrique concentré (37 %) ; à l'issue de ce traitement, tout le manganite de lanthane est dissout et il ne reste plus dans la cathode que la zircone et les éventuelles phases pyrochlores isolantes $La_2Zr_2O_7$ et $SrZrO_3$. Une observation d'un faciès de rupture est ensuite réalisée.

Comme le montrent la figure V.2, il est possible d'observer sur certains grains de zircone la présence de petits grains d'une taille proche de 20 nm. Ils apparaissent à la surface du grain qui était en contact avec un grain de LSM. Cette observation n'est pas systématique puisque au sein de la même cathode des grains de zircone exempts de trace ont pu être observés (figure V.3). Une analyse chimique à cette échelle n'est pas possible en MEB, et nous ne pouvons pas conclure avec ces seules informations.

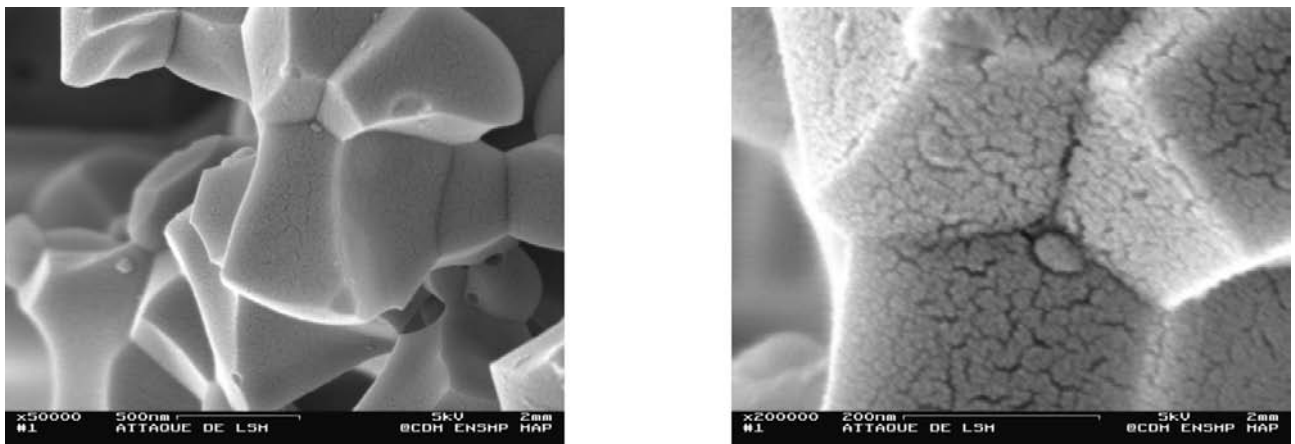


FIG. V.2 – Grains de zircone présentant des excroissances

D'autre part, l'observation au MEB d'une anode avant et après fonctionnement révèle un rassemblement des grains de nickel (figure V.4) ; l'interprétation de nos modestes propriétés électriques est alors directe : la température locale atteinte lors du frittage est suffisante pour provoquer la coalescence des grains de nickel, conduisant rapidement à la rupture du réseau de percolation pour la conduction électronique. On notera cependant que le grossissement des grains de nickel est particulier puisque les grains initiaux sont encore visibles dans la particule de nickel de la figure V.4, et que les joints de grains sont toujours épinglés par des particules de zircone clairement identifiables. Il s'agit donc plus d'une "agglomération" que d'une croissance classique par diffusion à l'état solide, l'agglomérat présentant une configuration énergétique interfaciale (joints Ni-Ni + joints Ni-YSZ + interface agglomérat-vapeur) plus favorable que la somme des interfaces Ni-vapeur. Le problème du vieillissement de l'anode étant identifié, on ne poursuivra pas les observations sur cette partie de la cellule.

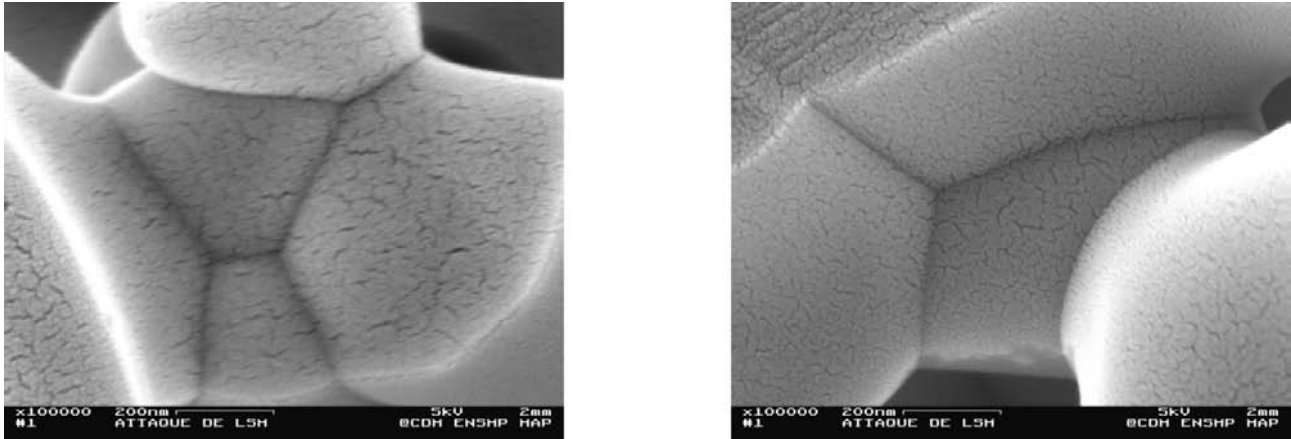


FIG. V.3 – Grains de zircone ne présentant pas d'excroissances

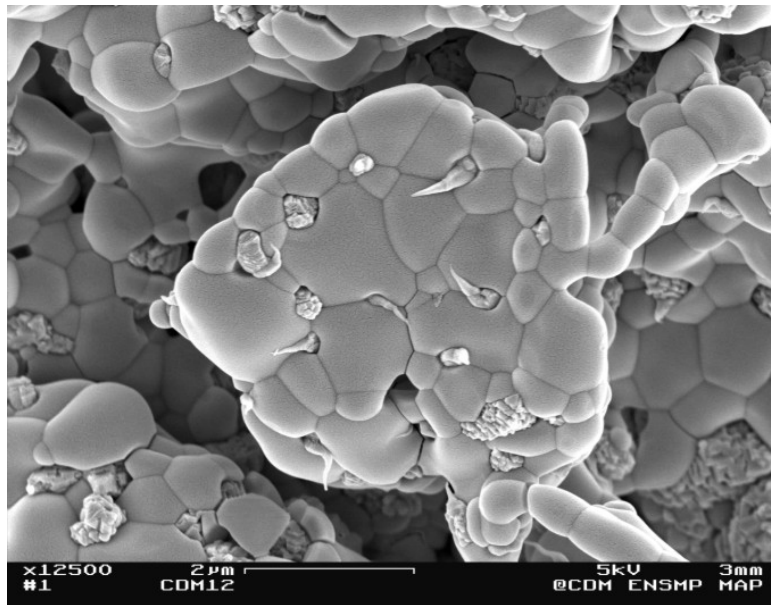


FIG. V.4 – Agglomération des grains de nickel

V.2.2 Diffraction des rayons X

Les premières analyses ont été effectuées sur une cathode attaquée à l'acide chlorhydrique, puis réduite en poudre de façon à augmenter la surface de grains analysée. Dans les deux cas, comme le montre la figure V.5, seuls les pics de la zircone apparaissent, ceux de $La_2Zr_2O_7$ n'existant pas ou n'étant pas visibles.

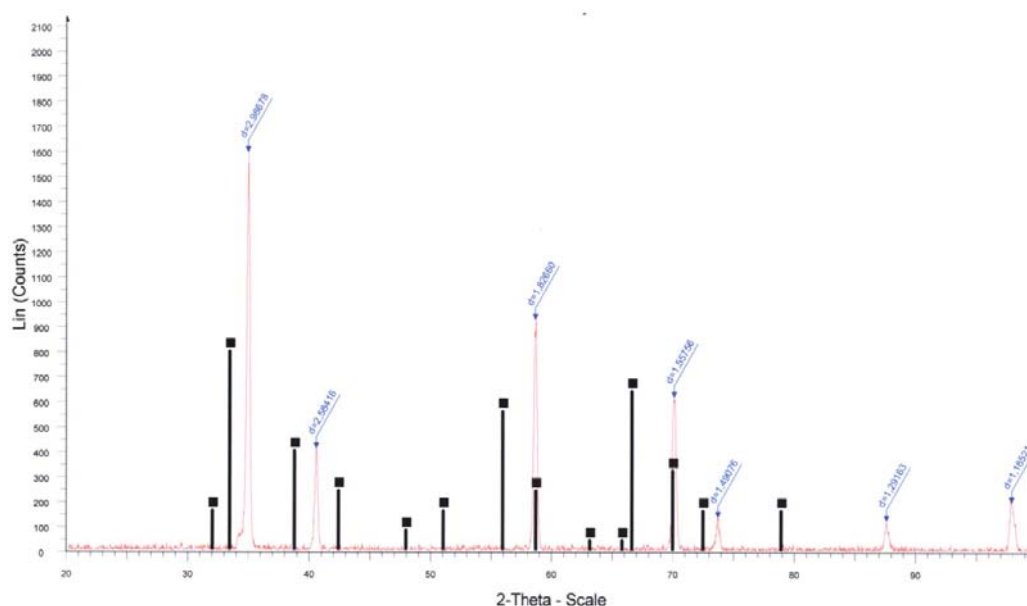


FIG. V.5 – Diffractogramme obtenu par analyse d'une cathode attaquée à l'acide chlorhydrique

La diffraction des rayons X est une technique qui ne permet pas de mettre en évidence de faibles quantités de phases ; c'est pourquoi un deuxième type d'échantillon a été préparé : un mélange en proportions massiques équivalentes de zircone stabilisée et de manganite de lanthane a été réalisé ; puis pressé à froid uniaxialement. La pastille obtenue a ensuite subi le même traitement thermique qu'une cellule, puis a été réduite en poudre et analysée. On a obtenu le diffractogramme ci-dessous (figure V.6). Les deux composés introduits sont identifiés, mais là encore les pics des phases pyrochlores ne sont pas visibles comme le montrent les figures V.7 et V.8.

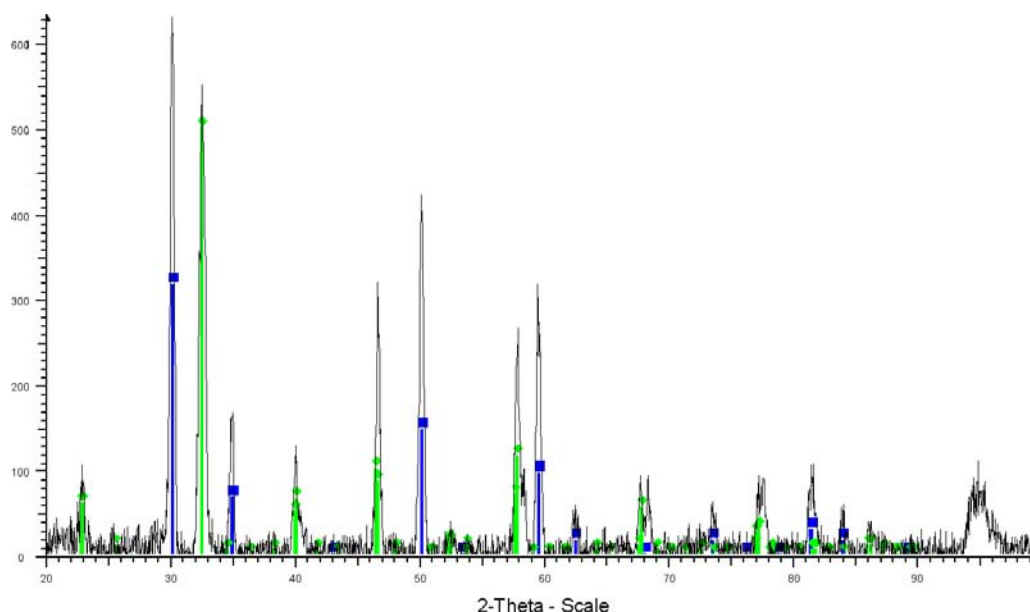
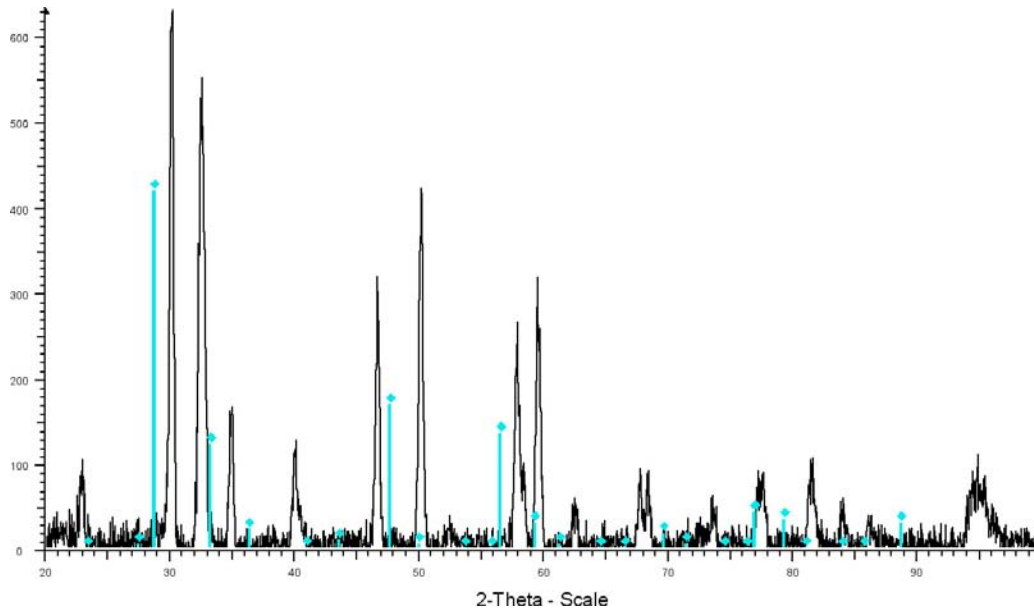
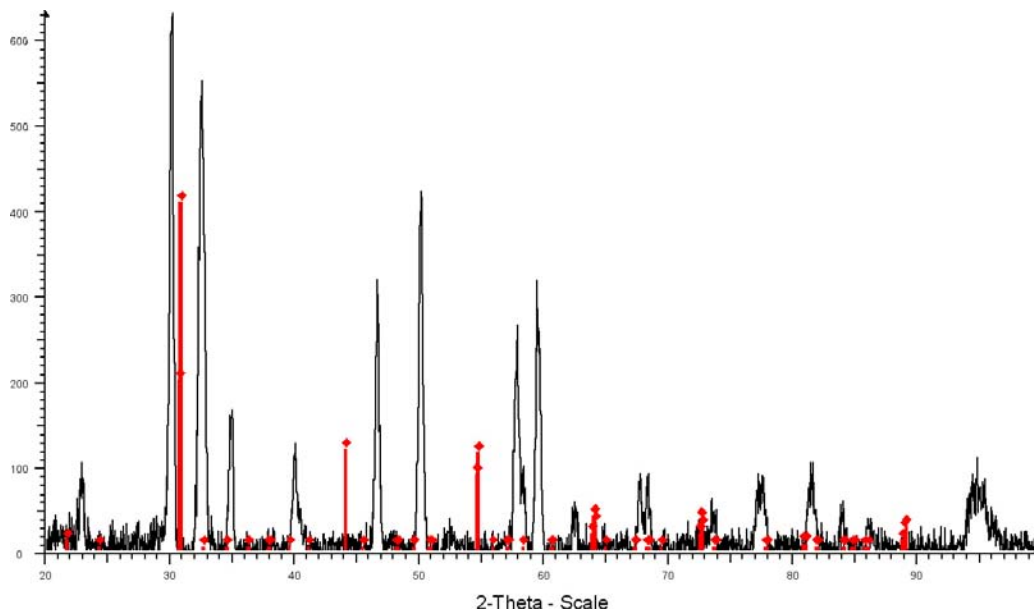


FIG. V.6 – Identification des pics de YSZ et LSM

FIG. V.7 – Pics de $La_2Zr_2O_7$ FIG. V.8 – Pics de $SrZrO_3$

V.2.3 Analyse en microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X n'ont pas permis de mettre en évidence la présence d'une phase pyrochlore. Cependant, les capacités de détection et la résolution spatiale de ces deux techniques présentent des limitations qui ne permettent pas, par exemple, de détecter et d'identifier des phases à un état précoce de germination et de croissance (typiquement quelques nanomètres) sur un joint de grains, phases qui sont cependant suffisantes pour profondément altérer une propriété de conduction (thermique ou électrique). Il est donc nécessaire de passer à une technique analytique beaucoup plus résolutive comme la Microscopie Electronique en Transmission qui présente une résolution spatiale de l'ordre de 0,2 nm et une sonde utilisable dont la taille peut être inférieure à 1nm.

a) Préparation des échantillons

Deux techniques ont été utilisées pour préparer les échantillons : le FIB et l'amincissement ionique. Elles conduisent à deux types différents de lames minces ; les unes, plus épaisses (100 nm), obtenues par FIB, permettent de réaliser des analyses chimiques à l'aide d'une nano sonde, mais n'autorise pas facilement de réaliser des observations en haute résolution aux joints de grains ; les secondes, obtenues par amincissement ionique après polissage mécanique, présentent généralement des zones d'épaisseurs inférieures à 10nm.

b) Analyse 1 : cellule classique, analyse des joints de grains

Différentes lames minces ont été réalisées près de l'interface électrolyte/cathode à partir de l'électrolyte d'une cellule classique. Elles ont ensuite été analysées à l'aide d'une nano sonde en mode STEM sur un CM200 FEG et un Tecnai 20F ST de chez FEI dans des conditions opératoires décrites dans le paragraphe sur les conditions expérimentales.

Il est apparu que tous les joints de grains de l'électrolyte étaient pollués par de la silice (figures V.9 et V.10).

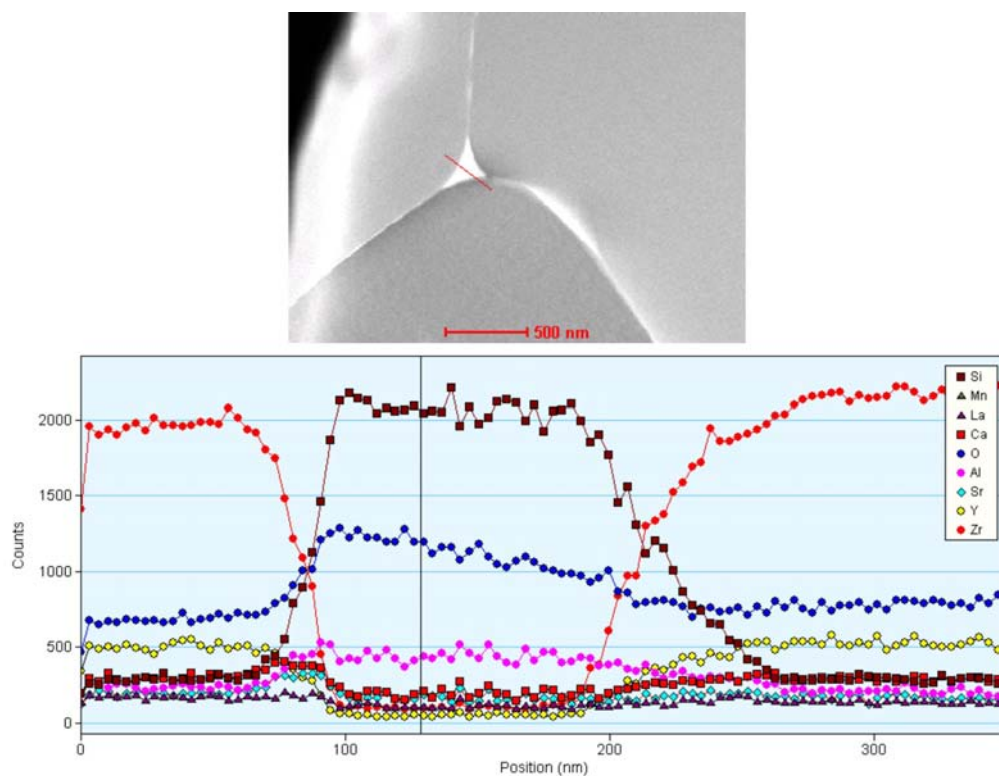


FIG. V.9 – Analyse d'un point triple au sein de l'électrolyte côté cathode

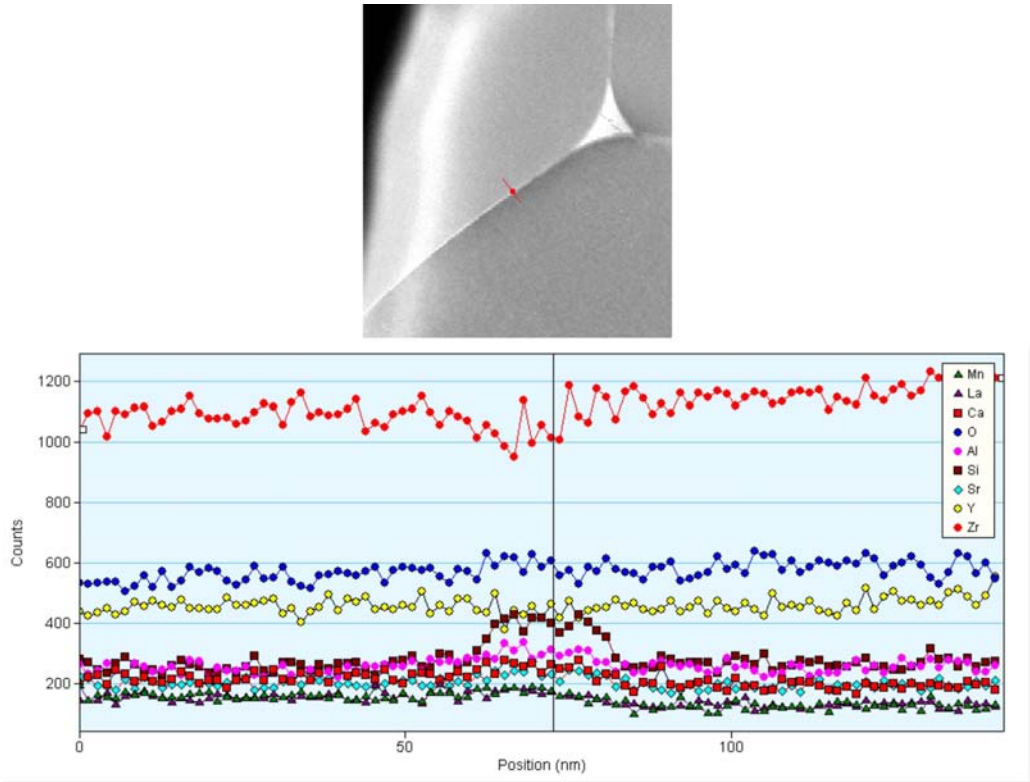


FIG. V.10 – Analyse d’un joint de grains au sein de l’électrolyte côté cathode

Vu le fort caractère résistif des matériaux à base de verre de silice, cette pollution peut à elle seule expliquer les faibles performances des cellules. Suite à ces observations, on a mené une série d’analyses par voie chimique afin de déterminer la teneur en silicium des différentes poudres utilisées lors du procédé d’élaboration. Ces analyses ont été réalisées chez Rhodia CRA par ICP (chromatographie ionique assistée plasma). Comme le montre le tableau V.1, deux poudres présentent une concentration en silicium non négligeable : le manganite de lanthane et l’alginat de sodium.

| Produits | Si % |
|--------------------|----------|
| YSZ TZ8Y | < 0,01 % |
| LSM Rhodia | 0,59 % |
| NiO PCF | < 0,01 % |
| CaCl ₂ | 0,14 % |
| Alginate de sodium | 1,73 % |

TAB. V.1 – Résultats d’analyse chimique par ICP

Cependant, il n’est pas inquiétant de trouver une concentration en silicium supérieure à 1 % dans la poudre d’alginat puisque celle-ci sert à la réalisation d’une solution de liant à 1 % massique. Par conséquent la quantité de silicium introduit de la sorte dans les barbotines est faible. En revanche, la teneur en silicium dans le manganite de lanthane est plus préoccupante puisque la quantité de poudre utilisée dans la fabrication d’une barbotine est plus importante.

c) Analyse 2 : cellule réalisée avec une nouvelle poudre de LSM, analyse des joints de grains

Pour éviter toute pollution par l’oxyde de silicium, on a recherché une autre poudre de manganite de lanthane réputée pure. Une poudre fabriquée par Hydro Québec nous a été fournie par le Laboratoire

de Recherche sur la Réactivité des Solides de Dijon. Cette poudre a été introduite avec succès dans le procédé d'élaboration puisque des barbotines de cathode ont été obtenues en remplaçant simplement la poudre Rhodia par celle-ci sans autres modifications de la composition. Après coulage et frittage, une cellule a été obtenue ; elle a servi à fabriquer les lames minces destinées à l'analyse chimique. La lame mince a été obtenue à l'aide du FIB.

Comme le montre la figure V.11, il n'y a pas de silice aux joints de grains dans la cathode de cette cellule. Une autre lame a été réalisée dans l'électrolyte de cette cellule à l'aide de la technique classique d'amincissement ionique ; le même type d'analyse a été mené avec le même résultat (figure V.12 et tableau V.2 : résultat d'une analyse ponctuelle semi-quantitative).

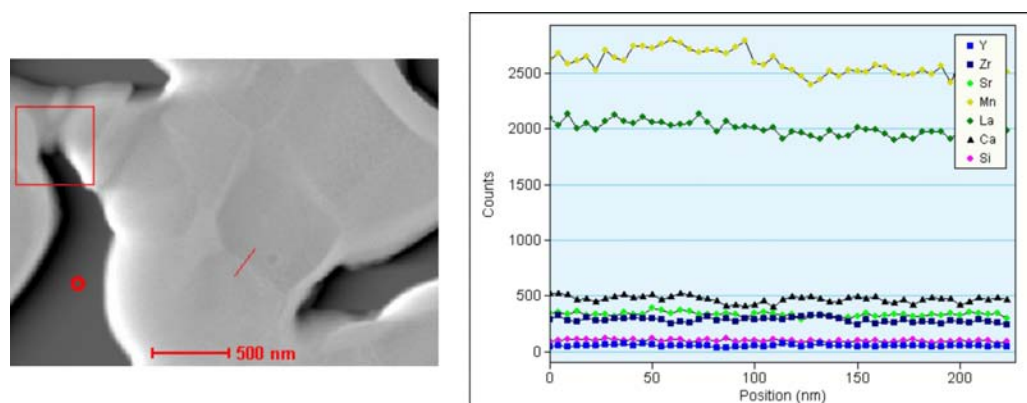


FIG. V.11 – Profil analysé dans la cathode contenant la nouvelle poudre de LSM

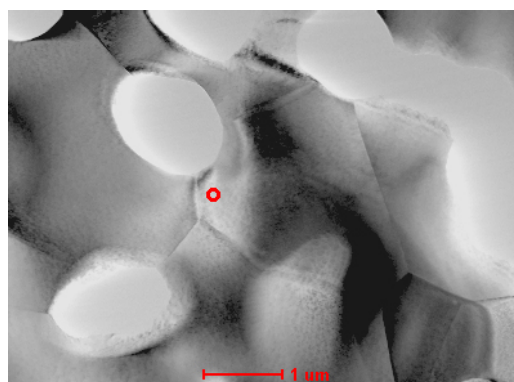


FIG. V.12 – Analyse ponctuelle réalisée dans l'électrolyte

| Eléments | % massique | % atomique | Incertitude | Correction d'erreur | k-facteur |
|----------|------------|------------|-------------|---------------------|-----------|
| O | 15 | 50 | 0,193 | 0,514 | 1,980 |
| Si | 0 | 0 | 100,000 | 0,977 | 1,000 |
| Ca | 1 | 1 | 0,024 | 0,975 | 1,148 |
| Mn | 1 | 1 | 0,030 | 0,993 | 1,451 |
| Sr | 0 | 0 | 0,030 | 0,999 | 3,415 |
| Y | 13 | 7 | 0,191 | 0,999 | 3,639 |
| Zr | 71 | 41 | 0,481 | 0,999 | 3,927 |
| La | 0 | 0 | 100,000 | 0,876 | 16,999 |

TAB. V.2 – Résultats de l'analyse semi-quantitative

A l'aide de la lame réalisée par amincissement ionique, on a pu obtenir des images en haute résolution de l'électrolyte ; la figure V.13, obtenue dans ces conditions d'imagerie, présente la structure atomique d'un joint de grains. Aucune trace de composé vitreux n'est visible à l'aplomb du joint, ceci confortant les résultats obtenus par analyse X à la nano sonde en STEM.

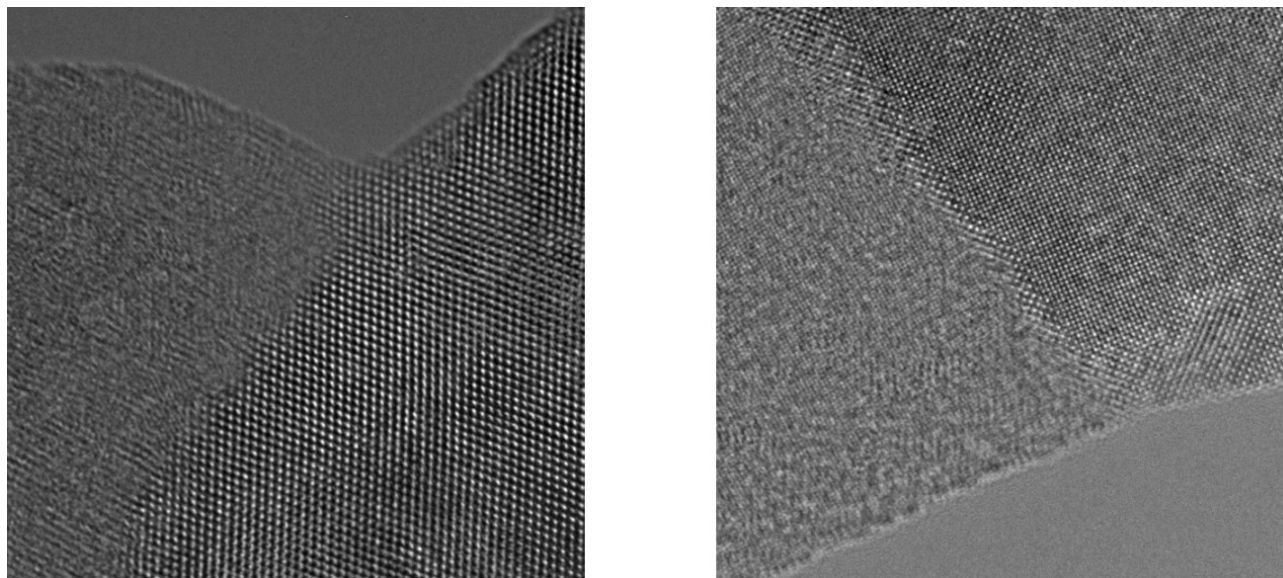


FIG. V.13 – Joints de grains dans l'électrolyte

d) Analyse 3 : cellule classique après caractérisation électrique, détection de phase parasite

Pour détecter la présence éventuelle d'une phase parasite résultant de la réaction entre la zirconite et le manganite de lanthane, des analyses X ponctuelles, des profils X et des cartographies X ont été réalisés sur des lames minces provenant de cellules obtenues avec les deux types de poudre de LSM (Rhodia et Hydro-Québec).

Une cartographie chimique de concentration en éléments a été réalisée sur une zone d'une cathode présentant différents grains (figure V.14). Cette cathode provient d'une cellule obtenue avec les poudres classiques : zirconite TOSOH et LSM Rhodia.

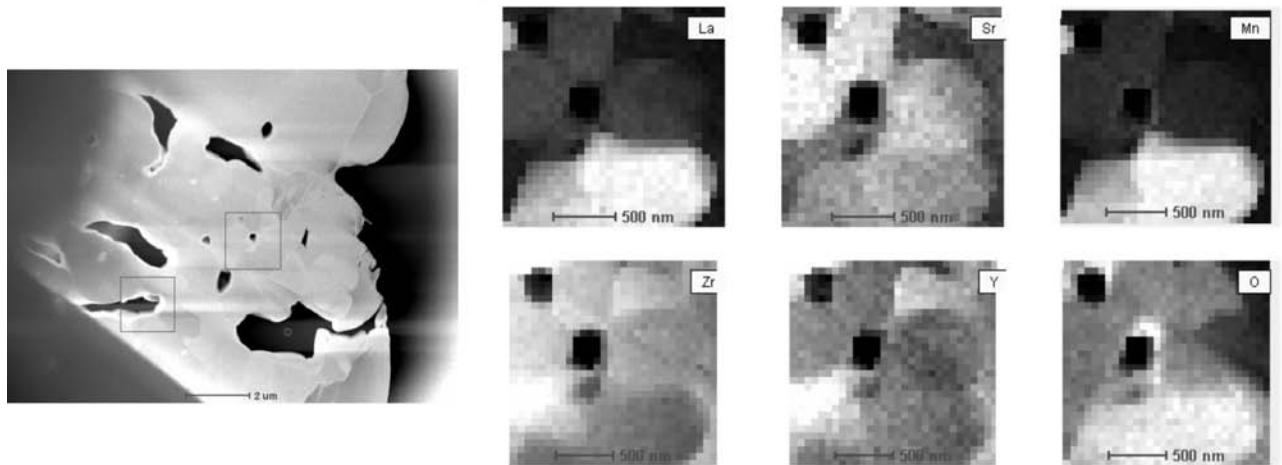


FIG. V.14 – Cartographies représentant la concentration en différents éléments d’une même zone

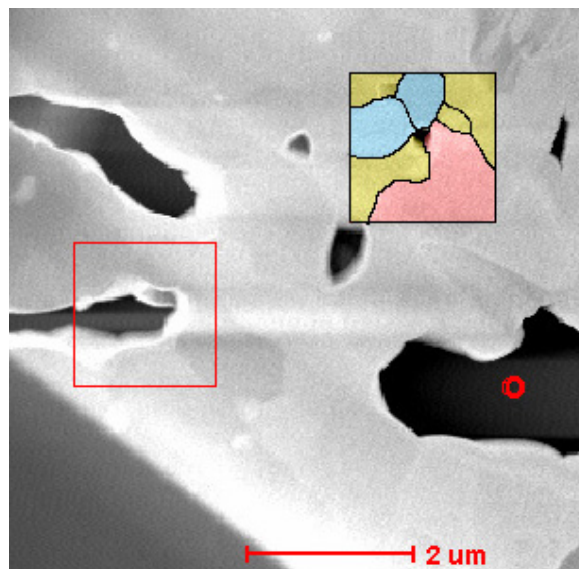


FIG. V.15 – Répartition des différentes phases

D’après la répartition des espèces, il est possible d’identifier quatre zones distinctes représentées sur la figure V.15 :

- une zone où sont présents le lanthane, le manganèse, le strontium et l’oxygène ; elle correspond à un grain de LSM (couleur rouge sur la figure V.15),
- une zone où sont présents le zirconium, l’yttrium et l’oxygène ; elle correspond à des grains de zircone yttrée (couleur jaune sur la figure V.15),
- une zone où sont présents le zirconium, le strontium et l’oxygène (couleur bleu sur la figure V.15).

Cette dernière phase correspond à l’un des deux produits de la réaction entre la zircone yttrée et le LSM : $SrZrO_3$.

Pour confirmer cette observation et voir si $SrZrO_3$ est systématiquement présente une autre cartographie a été réalisée sur une lame provenant d’une autre cellule. Comme le montre les figures V.16 et V.17, le même phénomène a été observé.

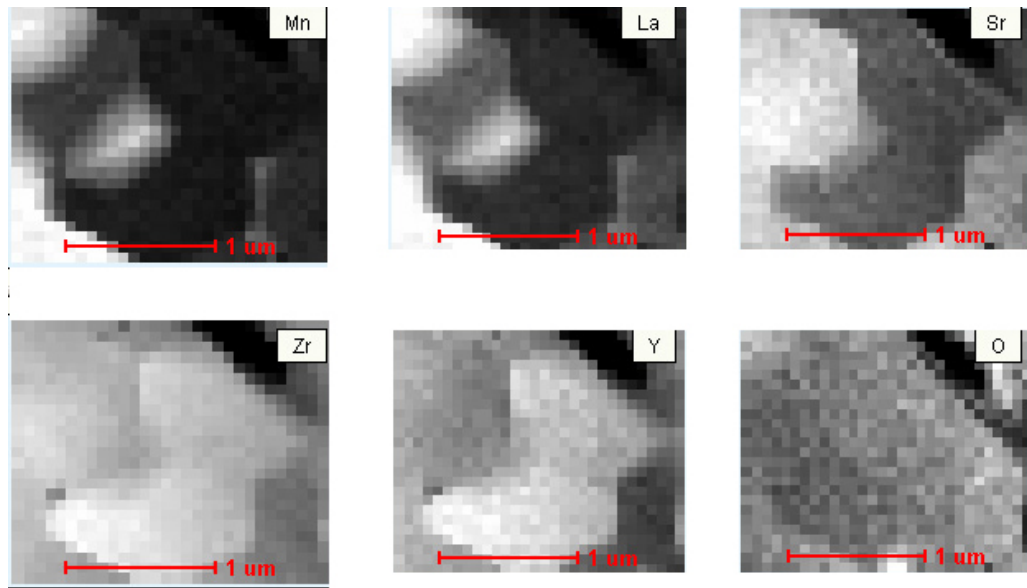


FIG. V.16 – Joints de grains dans l'électrolyte

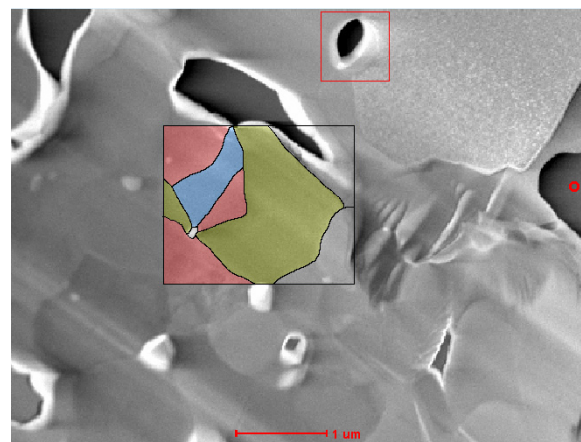


FIG. V.17 – Répartition des différentes phases

Avec la même codification de couleurs, on peut encore observer la phase $SrZrO_3$. Comme cette phase ne peut être présente que s'il y a eu réaction, alors le deuxième produit de réaction, à savoir $La_2Zr_2O_7$ est nécessairement présent et l'on doit aussi s'attendre à observer la diffusion du manganèse dans la zircone.

D'autres analyses ont donc été réalisées sur cette lame, ainsi que sur d'autres lames provenant de cellules obtenues avec la poudre Hydro-Québec. Des analyses ponctuelles systématiques sur un grand nombre de grains ont permis de détecter cette phase $La_2Zr_2O_7$ (voir par exemple la figure V.18 et le tableau V.3).

e) Conclusion sur les analyses effectuées

Les différentes analyses réalisées en microscopie électronique en transmission permettent d'expliquer les médiocres performances électriques des cellules élaborées. En effet, la présence d'une phase vitreuse riche en silicium et de phases isolantes, produits de la réaction entre YSZ et LSM, entraîne une augmentation de la résistance interne des cellules. Il est donc crucial d'éliminer ces phases. On a vu que le silicium provenait de la poudre LSM fournie par Rhodia et que la poudre fournie par Hydro-Québec

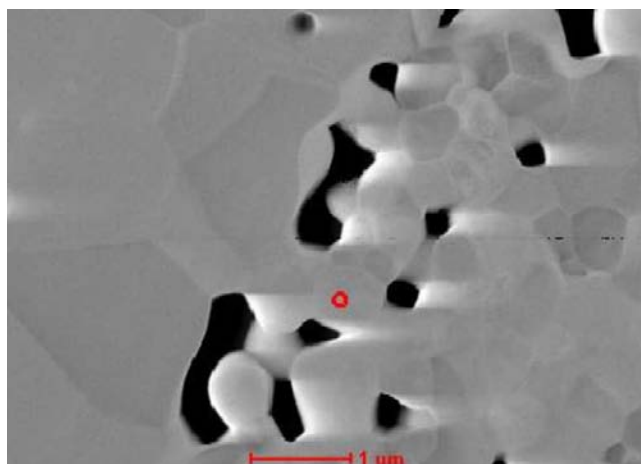


FIG. V.18 – Joints de grains dans l'électrolyte

| Eléments | % massique | % atomique | Incertitude | Correction d'erreur | k-facteur |
|----------|------------|------------|-------------|---------------------|-----------|
| O | 7 | 32 | 0,094 | 0,514 | 1,980 |
| Si | 0 | 0 | 100,000 | 0,977 | 1,000 |
| Ca | 1 | 1 | 0,015 | 0,975 | 1,148 |
| Mn | 1 | 1 | 0,009 | 0,993 | 1,451 |
| Sr | 1 | 1 | 0,025 | 0,999 | 3,415 |
| Y | 4 | 3 | 0,062 | 0,999 | 3,639 |
| Zr | 47 | 39 | 0,282 | 0,999 | 3,927 |
| La | 41 | 23 | 0,237 | 0,864 | 16,999 |

TAB. V.3 – Résultats de l'analyse semi-quantitative

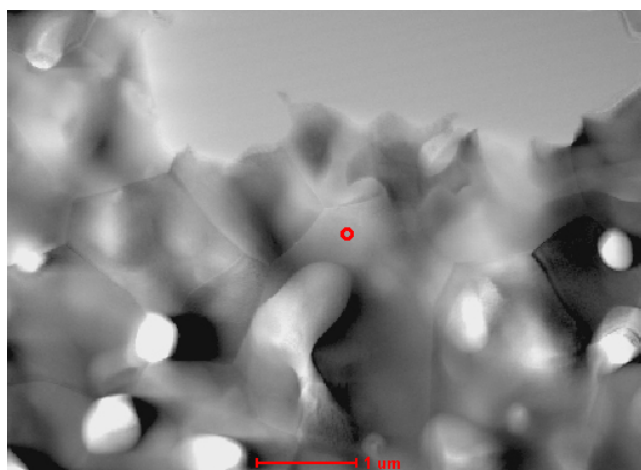


FIG. V.19 – Joints de grains dans l'électrolyte

permettait d'obtenir des cellules sans trace de phase vitreuse. Il restait donc à inhiber la réaction entre YSZ et LSM; le seul moyen étant à notre disposition était de diminuer la température de frittage. Ce point a été abordé et est présenté dans le chapitre suivant. Grâce aux analyses réalisées sur un électrolyte provenant d'une cellule (voir par exemple la figure V.19 et le tableau V.4), il a été possible de mettre en évidence la présence de manganèse et de calcium dans les grains de zircone. La présence de ces éléments peut modifier les propriétés de conductibilité de ce matériau, c'est pourquoi une étude

| Eléments | % massique | % atomique | Incertitude | Correction d'erreur | k-facteur |
|----------|------------|------------|-------------|---------------------|-----------|
| O | 10 | 36 | 0,170 | 0,514 | 1,980 |
| Si | 0 | 0 | 100,000 | 0,977 | 1,000 |
| Ca | 0 | 1 | 0,024 | 0,975 | 1,148 |
| Mn | 1 | 1 | 0,037 | 0,993 | 1,451 |
| Sr | 0 | 0 | 0,036 | 0,999 | 3,415 |
| Y | 13 | 9 | 0,212 | 0,999 | 3,639 |
| Zr | 76 | 53 | 0,533 | 0,999 | 3,927 |
| La | 0 | 0 | 100,000 | 0,876 | 16,999 |

TAB. V.4 – Résultats de l'analyse semi-quantitative

en spectroscopie d'impédance a été menée pour quantifier cet effet.

V.2.4 Caractérisation de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance

a) Influence du calcium sur les propriétés de conduction

Lors de l'étape de gélification des bandes coulées, le calcium est complexé par l'alginate afin de former un gel chimique. De plus, les ions calcium diffusent dans la bande gélifiée à cause de la différence de concentration entre le bain de gélification et la bande. Ainsi, lors du palier de calcination des matières organiques à 360 °C, le calcium libéré du gel se retrouve piégé dans les trois couches constituant la cellule ; il se retrouve alors sous forme d'oxyde CaO ou d'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ ou de carbonate de calcium CaCO₃. Ces composés se situent à la surface de tous les grains de céramiques présents dans la cellule. Lorsque la température va s'élever, ces composés vont se décomposer sauf l'oxyde de calcium. Il est connu que l'oxyde de calcium est un dopant de la zircone et qu'il n'est pas nuisible a priori pour la conduction. Cependant, la zircone utilisée est dopée avec une quantité optimisée d'oxyde d'yttrium afin de favoriser la conductibilité ionique. Par conséquent, l'introduction d'une nouvelle quantité de dopant de nature différente pourra affecter ses propriétés et une augmentation de la résistance interne de la cellule est donc envisageable. Afin d'estimer l'influence de cette introduction de dopant, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur un électrolyte obtenu par coulage en bande et sur une pastille de zircone yttrée obtenue par pressage uniaxial. Il a été vérifié que la densité de la pastille était la même que celle de la bande ; de cette façon, la porosité a eu la même influence sur les propriétés de conduction des deux échantillons.

Des mesures d'impédance ont été réalisées sur la pastille pour cinq températures différentes : 258, 279, 300, 325 et 352 °C. Les spectres obtenus (figures V.21 et V.22) ont été modélisés. Le modèle utilisé est présenté sur la figure V.20.

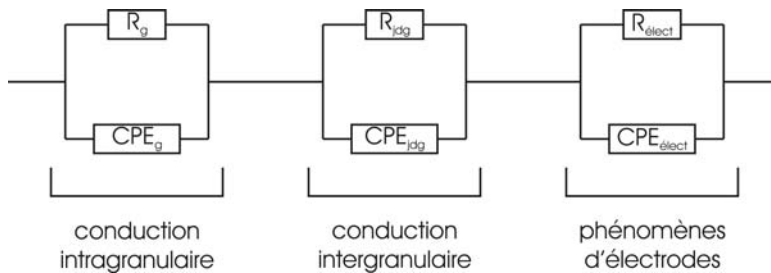


FIG. V.20 – Modèle équivalent utilisé

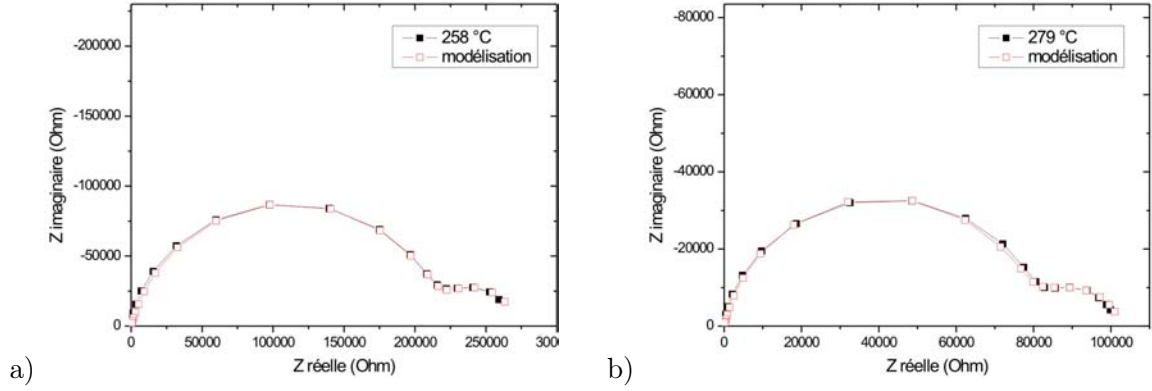


FIG. V.21 – Spectres d'impédance obtenus avec une pastille à 258 et 279 °C

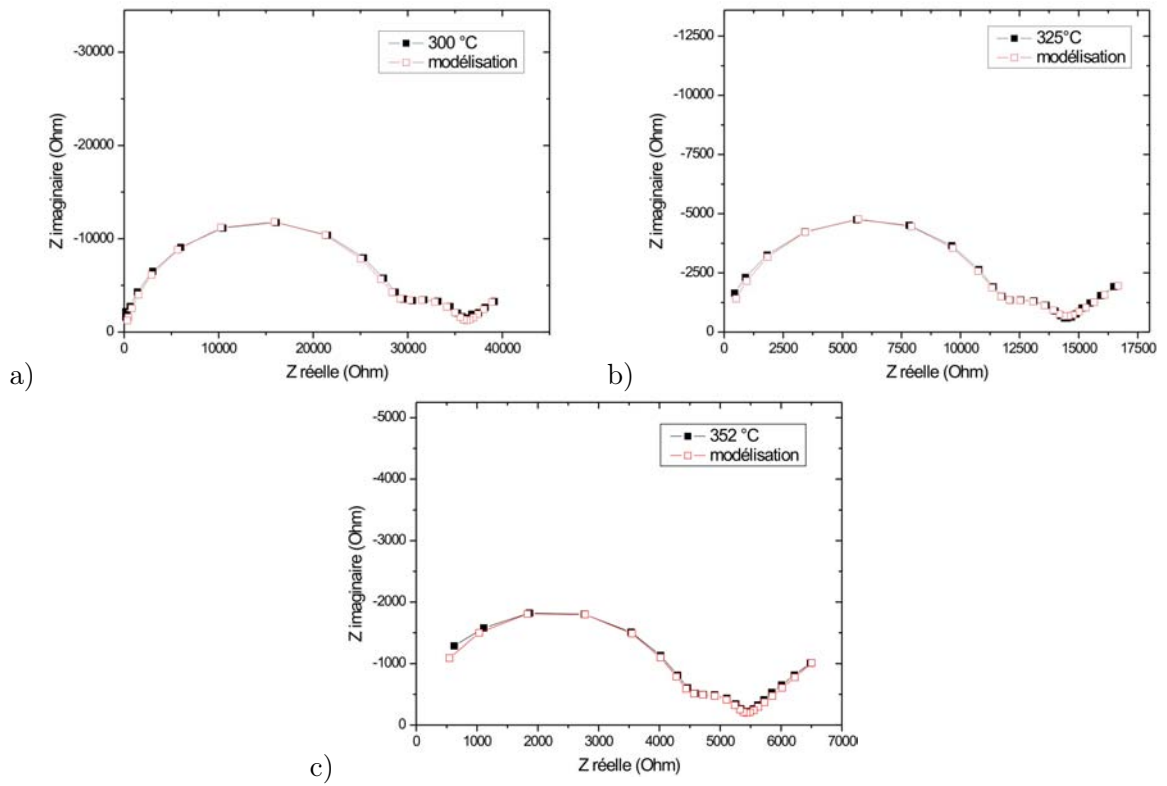


FIG. V.22 – Spectres d'impédance obtenus avec une pastille à 300, 325 et 352 °C

Chaque phénomène est modélisé par un circuit [R,CPE] en parallèle. La capacité a été ici remplacée par une CPE³ pour tenir compte du fait que ce ne sont pas des demi-cercles mais des arc de cercle. L'impédance de cet élément s'exprime de la façon suivante :

$$Z(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (V.2)$$

Ce qui donne pour cet élément en parallèle avec une résistance :

³CPE : Constant Phase Element

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + RQ(j\omega)^n}$$

$$Z(\omega) = \frac{R [1 + QR\omega^n \cdot \cos(\frac{n\pi}{2})]}{1 + 2QR\omega^n \cdot \cos(\frac{n\pi}{2}) + (QR\omega^n)^2} - j \frac{QR^2\omega^n \sin(\frac{n\pi}{2})}{1 + 2QR\omega^n \cdot \cos(\frac{n\pi}{2}) + (QR\omega^n)^2} \quad (V.3)$$

Le paramètre n peut être estimé lorsqu'on trace la tangente à l'arc de cercle pour une fréquence infinie. Dans ce cas, l'angle entre cette tangente et l'axe des abscisse est égal à $n\frac{\pi}{2}$. Les paramètres d'ajustement déterminés pour chaque courbe sont rassemblés dans le tableau V.5.

| Température (°C) | Grains | | | Joints de grains | | |
|---------------------|----------|-----------------------------|-------|------------------|-----------------------------|-------|
| | R (Ohm) | Q (S.(s/rad) ⁿ) | n | R (Ohm) | Q (S.(s/rad) ⁿ) | n |
| 258 | 221000,0 | 7, 9.10 ⁻¹⁰ | 0,848 | 50000,0 | 1, 0.10 ⁻⁷ | 0,939 |
| 279 | 80700,0 | 7, 4.10 ⁻¹⁰ | 0,867 | 22000,0 | 1, 9.10 ⁻⁷ | 0,825 |
| 300 | 29000,0 | 5, 4.10 ⁻¹⁰ | 0,864 | 6500,0 | 1, 2.10 ⁻⁷ | 0,862 |
| 325 | 11700,0 | 9, 8.10 ⁻¹⁰ | 0,663 | 2200,0 | 2, 1.10 ⁻⁷ | 0,879 |
| 352 | 4490,0 | 9, 7.10 ⁻¹⁰ | 0,873 | 800,0 | 1, 9.10 ⁻⁷ | 0,898 |

TAB. V.5 – Paramètres d'ajustement utilisé pour les spectres obtenus sur une pastille de zircone

Des mesures similaires ont été réalisées sur la bande d'électrolyte frittée pour quatre températures différentes : 300, 325, 350 et 375 °C.

Les spectres obtenus (figure V.23) ont été modélisés comme précédemment.

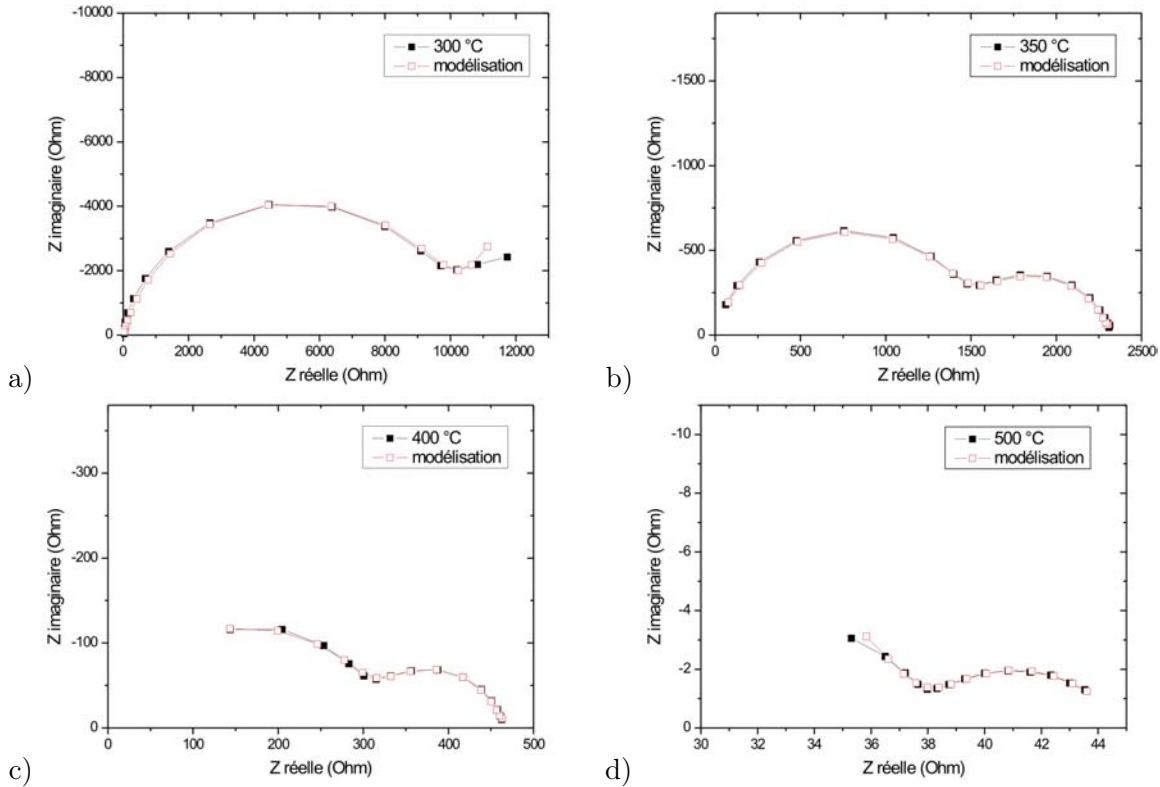


FIG. V.23 – Spectres d'impédance obtenus avec un électrolyte seul à 300, 350, 400 et 500 °C

Les paramètres obtenus sont présentés dans le tableau V.6.

| Température (°C) | Grains | | | Joints de grains | | |
|---------------------|---------|-----------------------------|-------|------------------|-----------------------------|-------|
| | R (Ohm) | Q (S.(s/rad) ⁿ) | n | R (Ohm) | Q (S.(s/rad) ⁿ) | n |
| 300 | 10100,0 | 1, 11.10 ⁻⁸ | 0,847 | 1500,0 | 7, 60.10 ⁻⁶ | 0,705 |
| 350 | 1500,0 | 1, 46.10 ⁻⁸ | 0,844 | 800,0 | 1, 10.10 ⁻⁶ | 0,857 |
| 400 | 320,0 | 2, 74.10 ⁻⁸ | 0,815 | 130,0 | 1, 00.10 ⁻⁶ | 0,849 |
| 500 | 38,0 | 1, 80.10 ⁻⁶ | 0,638 | 6,5 | 3, 00.10 ⁻³ | 0,649 |

TAB. V.6 – Paramètres d’ajustement utilisé pour les spectres obtenus sur une bande d’électrolyte frittée seule

A partir de ces différents résultats, les énergies d’activation de la conductibilité des grains et des joints de grains ont été calculées pour chaque échantillons. Pour cela la relation suivante a été utilisée :

$$\begin{aligned}
 R &= \rho \frac{l}{S} \\
 \rho &= 1/\sigma \\
 \sigma &= \frac{1}{R} \frac{l}{S}
 \end{aligned}
 \tag{V.4}$$

Avec R : la résistance déterminé par modélisation

ρ : la résistivité du matériau

l : l’épaisseur de l’échantillon

S : la surface de l’échantillon

σ : la conductibilité du matériau

Il est possible de voir sur la figure V.24 que la présence d’une faible quantité de calcium dans les grains de zircone yttrée (environ 1 % atomique) ne modifie pas significativement les propriétés de conduction. Une baisse des énergies d’activation est toutefois à noter (tableau V.7).

| | Energie d’activation pour la pastille (kJ.mol ⁻¹) | Energie d’activation pour la bande (kJ.mol ⁻¹) | Ecart (%) |
|--------|--|---|-----------|
| grain | 119,0 | 109,5 | 8,0 |
| totale | 120,8 | 109,0 | 9,8 |

TAB. V.7 – Influence du calcium sur les énergies d’activation de conduction

L’étape de gélification, à l’origine de l’introduction du calcium dans les bandes coulées, n’entraîne pas une dégradation des performances électriques de la zircone ; aucune modification n’y sera apportée.

b) Influence de l’étape de frittage d’une cellule sur les propriétés de l’électrolyte

On a montré précédemment que le manganèse contenu dans le LSM de la cathode diffusait dans l’électrolyte ^{4,5}. Ce phénomène est à l’origine de la réactivité entre ce matériau et la zircone dopée présente dans la cathode. La présence de manganèse dans l’électrolyte peut aussi influencer ses propriétés de

⁴[KIM et CHOI, 2000]

⁵[APPEL et al., 2001]

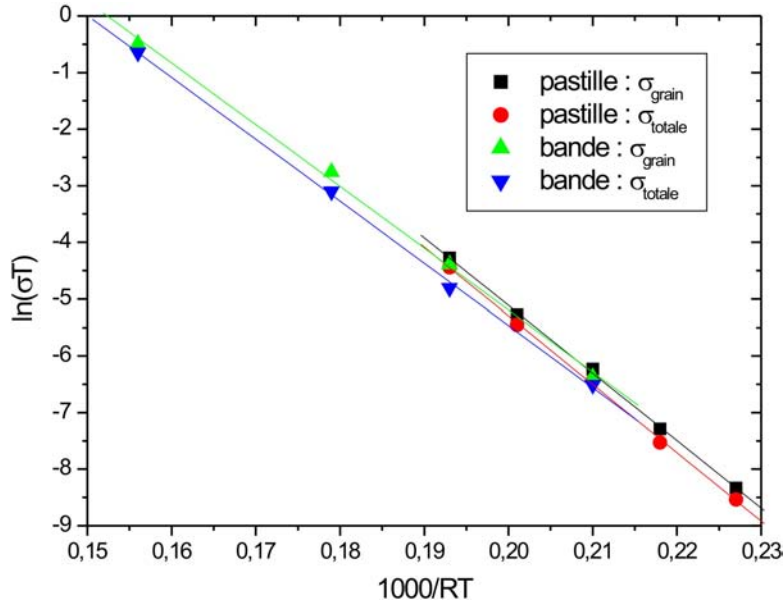


FIG. V.24 – Comparaison de l'évolution de la conductibilité totale et de celle des grains pour la pastille et la bande

conduction ce qui est connu lors de l'utilisation conjointe de LSM et YSZ ⁶. C'est pourquoi la détermination de la conductibilité électrique d'un électrolyte a été réalisée. Pour cela, il a été nécessaire d'éliminer les électrodes afin d'obtenir un électrolyte présentant ses deux grandes surfaces planes libres. De cette façon, il est facile de déposer une couche de platine de chaque côté de l'électrolyte ; ces couches jouent le rôle d'électrode pour appliquer une tension alternative au matériau. La technique employée pour éliminer les électrodes est simple : elle consiste à polir jusqu'à élimination. Pour cela, un fragment de cellule est collé sur un support de polissage dédié aux échantillons fins. Lorsque la première électrode est retirée, l'échantillon est décollé puis à nouveau collé sur le support en présentant cette fois-ci la deuxième électrode. A l'issue de ces deux étapes, l'électrolyte est prêt à être caractérisé. Une fine couche de laque de platine est déposée sur chaque face ; elle permet en outre de coller un fil de platine sur chacune d'elles, ces deux fils reliant l'échantillon aux amenées de courant du montage. Plusieurs spectres d'impédance ont été réalisés avec ce type d'échantillon, à des températures comprises entre 300 °C et 375 °C (figures V.25 et V.26).

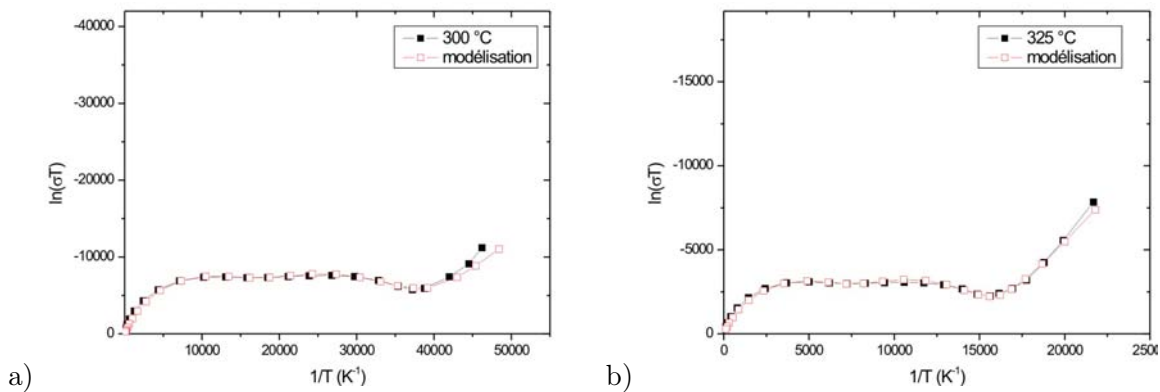


FIG. V.25 – Spectres d'impédance obtenus avec un électrolyte à 300 et 325 °C

Le même modèle que précédemment est utilisé pour déterminer la résistance des grains et la résis-

⁶[CLAUSEN et al., 1994]

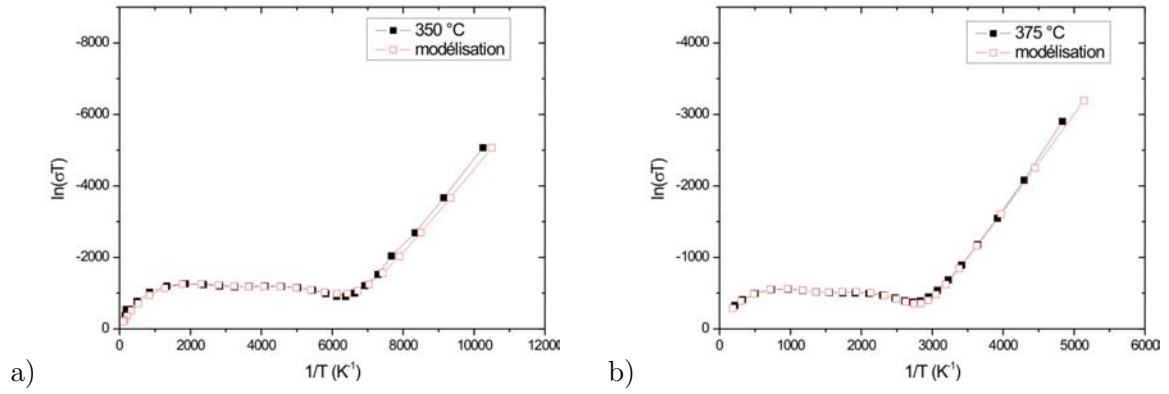


FIG. V.26 – Spectres d'impédance obtenus avec un électrolyte à 350 et 375 °C

tance totale d'un électrolyte. Les paramètres faisant correspondre le modèle aux spectres obtenus sont regroupés dans le tableau V.8.

| Température (°C) | Grains | | | Joints de grains | | |
|---------------------|---------|-----------------------------|-------|------------------|-----------------------------|-------|
| | R (Ohm) | Q (S.(s/rad) ⁿ) | n | R (Ohm) | Q (S.(s/rad) ⁿ) | n |
| 300 | 14600,0 | 7, 50.10 ⁻⁹ | 0,811 | 22000,0 | 3, 20.10 ⁻⁷ | 0,646 |
| 325 | 7200,0 | 7, 31.10 ⁻⁸ | 0,777 | 8000,0 | 3, 30.10 ⁻⁷ | 0,715 |
| 350 | 2700,0 | 2, 12.10 ⁻⁸ | 0,761 | 3800,0 | 1, 30.10 ⁻⁶ | 0,583 |
| 375 | 1220,0 | 1, 50.10 ⁻⁸ | 0,787 | 1600,0 | 1, 10.10 ⁻⁶ | 0,627 |

TAB. V.8 – Paramètres d'ajustement utilisé pour les spectres obtenus sur un électrolyte provenant d'une cellule frittée

A partir de ces données, les énergies d'activation associées à la conductibilité des grains et à la conductibilité totale ont été calculées. Ces données sont rassemblées dans le tableau V.9 et les courbes $\ln(\sigma T) = f(1/(RT))$ sont présentées sur la figure V.27. Pour comparaison les valeurs correspondantes pour la pastille sont aussi précisées.

| | Energie d'activation pour la pastille (kJ.mol ⁻¹) | Energie d'activation pour l'électrolyte (kJ.mol ⁻¹) | Ecart (%) |
|--------|--|--|-----------|
| grain | 119,0 | 122,3 | 2,8 |
| totale | 120,8 | 111,6 | 7,6 |

TAB. V.9 – Influence du manganèse sur les énergie d'activation de conduction

Là encore il est possible de voir qu'elles sont proches ; les mécanismes de conduction ne sont donc pas significativement altérés. Cependant dans ce cas, la pollution par le manganèse augmente considérablement la part de résistance associée aux joints de grains. Les différents rapports $\frac{R_{jdg}}{R_g}$ associés à la pastille, à la bande et à l'électrolyte sont rassemblés dans le tableau V.10.

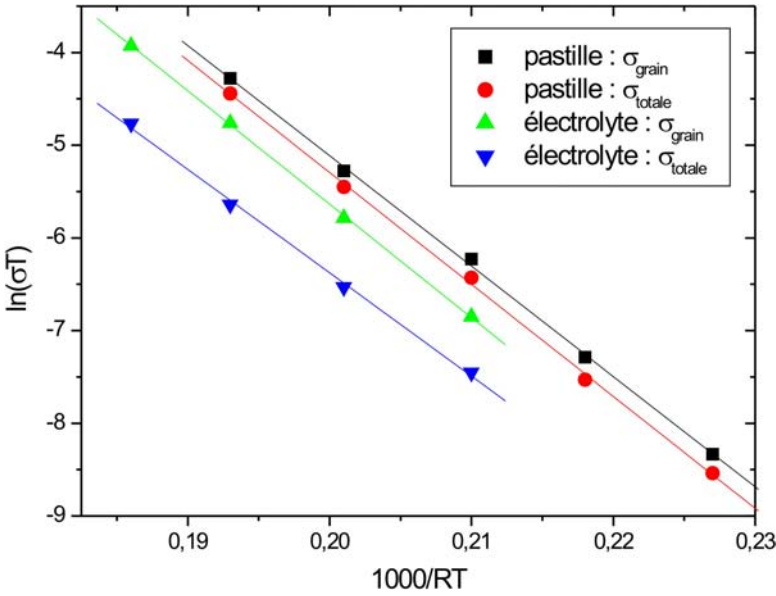


FIG. V.27 – Comparaison de l’évolution de la conductibilité totale et des grains pour la pastille et l’électrolyte

| | | | |
|-------------------------------|----------|-------|-------------|
| | Pastille | Bande | Electrolyte |
| Rapport $\frac{R_{jdg}}{R_g}$ | 0,217 | 0,45 | 1,33 |

TAB. V.10 – Rapport des résistances associées aux grains et aux joints de grains

Le rapport est le plus faible dans le cas de la pastille, ceci s’explique par la grande pureté des joints de grain et la taille des grains plus importante que dans le cas de la bande coulée ou de l’électrolyte. La différence entre ce rapport pour une bande et pour l’électrolyte est plus grande qu’entre la bande et la pastille. Ceci est dû à la présence de manganèse dans les joints de grains. Malgré l’aptitude du manganèse à faire croître la taille des grains ⁷, ce qui diminue parallèlement l’importance des joints de grains dans le phénomène de conductibilité, cette diffusion du manganèse n’est pas favorable puisqu’elle diminue d’un ordre de grandeur la conductibilité de l’électrolyte.

c) Conclusion sur l’influence de la diffusion de cations dans les grains de zircone yttrée

Cette investigation menée par spectroscopie d’impédance sur l’influence de la diffusion de cations dans les grains de zircone a permis de mettre en évidence l’influence néfaste du manganèse provenant du manganite de lanthane de la cathode (figure V.28). Il sera donc nécessaire d’améliorer les performances des cellules en limitant cette diffusion. En contrepartie, la présence de calcium n’est pas préjudiciable aux propriétés électriques de la zircone yttrée. Il n’est donc pas utile de modifier l’étape de gélification en changeant de cation ou en limitant le temps d’immersion dans le bain de chlorure de calcium.

⁷[VAN HERLE et VASQUEZ, 2004]

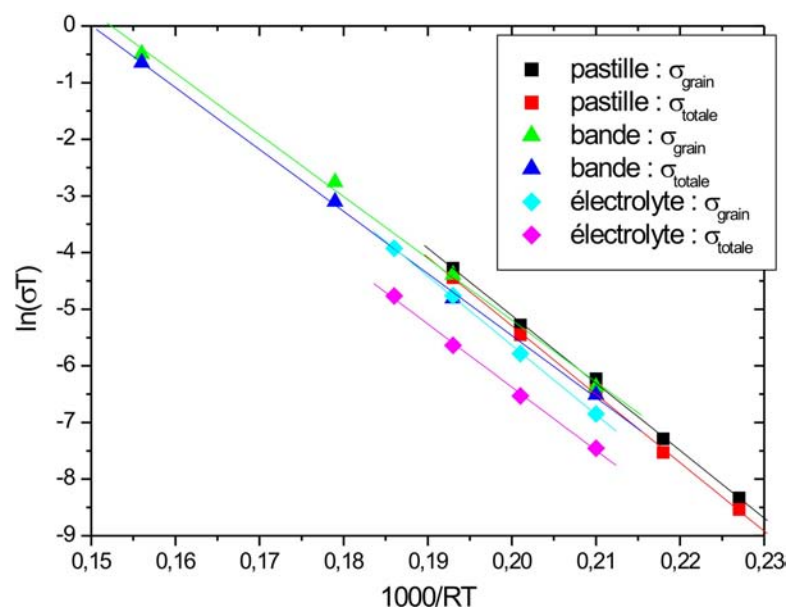


FIG. V.28 – Comparaison de l'évolution de la conductibilité totale et ce celle des grains pour les différents échantillons

Chapitre VI

Modification de la microstructure des cellules et utilisation de nouveaux matériaux

Sommaire

| | | |
|-------------|---|------------|
| VI.1 | Amélioration de la tenue mécanique | 87 |
| VI.1.1 | Influence de l'épaisseur des électrodes | 88 |
| VI.1.2 | Réalisation d'une anode bi-couches | 89 |
| VI.1.3 | Amélioration de l'interface électrolyte-anode | 91 |
| VI.2 | Vieillissement de l'anode | 94 |
| VI.2.1 | Cinétique de vieillissement | 94 |
| VI.2.2 | Modification de la microstructure de l'anode | 97 |
| VI.3 | Diminution de la température de frittage | 99 |
| VI.3.1 | Utilisation d'agents de frittage | 100 |
| VI.3.2 | Utilisation de nano poudre de zircone | 103 |
| VI.4 | Utilisation de la cérine dopée gadolinium | 110 |
| VI.4.1 | Introduction de GDC dans la cathode | 110 |
| VI.4.2 | Introduction dans l'électrolyte | 111 |
| VI.4.3 | Conclusion sur l'utilisation de la cérine | 114 |
| VI.5 | Conclusion sur les diverses modifications apportées au procédé | 114 |

VI.1 Amélioration de la tenue mécanique

Les matériaux utilisés pour élaborer les cellules présentent des propriétés mécaniques et des comportements différents vis à vis de l'évolution de la température. De plus, les microstructures souhaitées pour les trois couches sont elles aussi différentes ; à titre de rappel : dense pour l'électrolyte et poreux pour les électrodes. Par conséquent il n'est pas aisé de réaliser un co-frittage de l'ensemble de ces trois couches afin d'obtenir un objet monolithique après le traitement thermique. Jusqu'à présent, une modification de la morphologie a été apportée aux cellules pour réussir le co-frittage. Comme il a été précisé dans le chapitre V, la cellule présente une cathode plus épaisse que l'anode : 400 μm contre 150 μm .

L'utilisation d'une telle cathode est pénalisante pour les propriétés électriques puisque l'importante surtension cathodique, directement liée à son épaisseur ¹, diminue les performances de la cellule.

Afin d'améliorer la tenue mécanique au frittage des cellules, il est nécessaire de baisser les contraintes mécaniques appliquées par l'anode sur le couple électrolyte - cathode et d'augmenter la résistance mécanique de ce couple (figure VI.1).



FIG. VI.1 – Fissuration transverse d'une cellule suite à de trop fortes contraintes appliquées

Une étude systématique a été réalisée afin de déterminer les épaisseurs d'électrodes compatibles, qui permettent le co-frittage des trois couches. Une modification de la microstructure de l'anode a aussi été explorée.

VI.1.1 Influence de l'épaisseur des électrodes

Afin de déterminer les épaisseurs d'électrodes permettant d'obtenir une cellule intacte après traitement thermique, plusieurs lots ont été élaborés en faisant varier ce paramètre géométrique pour une électrode tout en gardant l'autre fixe. Ainsi, l'anode a été coulée avec une épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm par pas de 50 μm . La cathode, quant à elle, a été élaborée avec une épaisseur allant de 100 μm à 400 μm par pas de 50 μm . Les différentes configurations étudiées sont résumés dans le tableau VI.1. Chaque lot est constitué de dix cellules, le chiffre indiqué par les intersections de ce tableau représente le nombre de cellules ayant tenu mécaniquement lors du traitement thermique.

| Cathode \ Anode | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 500 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 450 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 400 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 350 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| 300 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 3 |
| 250 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 3 | 4 |
| 200 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 4 | 5 |
| 150 | 0 | 0 | 1 | 1 | 3 | 5 | 5 |
| 100 | 0 | 1 | 1 | 1 | 3 | 5 | 6 |

TAB. VI.1 – Différents couples d'épaisseurs utilisés pour la réalisation de cellules

Les résultats mettent en évidence la grande fragilité des cellules au cours de la fabrication. Le taux de réussite est nul pour la majorité des cas et notamment pour ceux représentant les épaisseurs attendues pour une cellule donnant de bonnes performances. Pour qu'une cellule résiste lors du traitement thermique il est nécessaire que l'épaisseur de la cathode soit plus élevée que celle de l'anode, ceci avec les compositions d'électrode présentées dans le tableau VI.2.

¹[CHAN et al., 2001]

| Couche | YSZ | NiO | LSM | porogène | liant | dispersant |
|-------------|-------|-------|-------|----------|-------|------------|
| Electrolyte | 58,59 | - | - | - | 39,06 | 2,35 |
| Anode | 12,66 | 17,73 | - | 2,53 | 65,86 | 1,23 |
| Cathode | 14,30 | - | 14,30 | 4,29 | 65,79 | 1,32 |

TAB. VI.2 – Composition des barbotines utilisées pour réaliser les cellules (% massique)

Plus l'épaisseur de la cathode est supérieure à celle de l'anode et plus le taux de réussite est élevé. Cette solution n'est donc pas bonne puisqu'elle produit des cellules aux performances amoindries. Il faudrait donc modifier la composition des barbotines pour augmenter la tenue mécanique.

VI.1.2 Réalisation d'une anode bi-couches

L'introduction d'une macroporosité dans l'anode a été précédemment évoquée dans le but de limiter les contraintes mécaniques appliquées par l'anode lors du traitement thermique. Ce choix a été réalisé en s'appuyant sur le modèle des barres de Timoshenko ^{2 3}. Il permet de prédire le rayon de courbure d'un objet constitué de deux couches présentant des propriétés mécaniques différentes. Pour minimiser les contraintes il faut augmenter au maximum le rayon de courbure. Pour cela étant donné les limitations du procédé, seul le module d'Young apparent de l'anode peut être modifié de façon favorable en augmentant la porosité.

Comme le montrent les expériences réalisées, une anode présentant une porosité bi-modale dans son ensemble ne permet pas l'élaboration de cellules supportée par l'anode. Par conséquent il a été décidé de réaliser des anodes constituées de deux couches de composition et de morphologie différentes. La première constituée d'un mélange YSZ - oxyde de nickel assurant une percolation des deux sous-réseaux se trouve en contact avec l'électrolyte. Et la seconde, contenant plus de porosité et par conséquent plus d'oxyde de nickel pour assurer la percolation du nickel, constitue la partie extérieure de l'anode (figure VI.2).

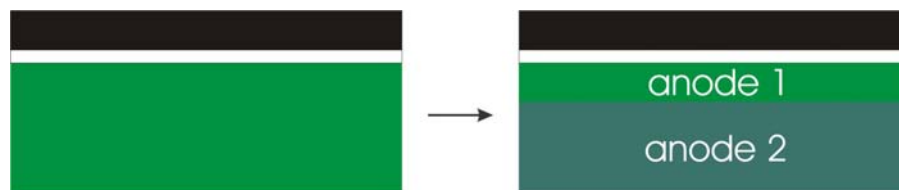


FIG. VI.2 – Cellule constituée de trois couches (à gauche) et cellule constituée d'une anode bi-couche (droite)

Cette configuration présente plusieurs avantages :

- les contraintes appliquées par cet assemblage d'anodes devraient être plus faibles puisque la couche extérieure est très poreuse,
- ce type d'anode est préconisé pour améliorer le reformage du gaz dans sa couche supérieure et assurer la réaction électrochimique à proximité de l'électrolyte,
- une couche riche en nickel permet une meilleure collection du courant vers les interconnecteurs ou dans notre cas les grilles collectrices de courant.

²[TIMOSHENKO et GERE, 1991]

³[SANSÉAU, 2002]

Deux familles de cellules, présentant des différences au niveau de la composition des deux anodes, ont été réalisées. Dans la première, l'anode 1 (en contact avec l'électrolyte) ne contient pas de porosité bi-modale, seule l'anode 2 est fabriquée en utilisant la résine acrylique comme porogène. Les compositions des barbotines sont exposées dans le tableau VI.3 (anode 1 et anode 2).

| Couche | YSZ | NiO | porogène | liant | dispersant |
|-------------|-------|-------|----------|-------|------------|
| Anode 1 | 12,66 | 17,73 | 2,53 | 65,86 | 1,23 |
| Anode 1 bis | 13,00 | 18,19 | - | 67,56 | 1,25 |
| Anode 2 | 7,62 | 22,90 | 7,62 | 60,98 | 0,88 |

TAB. VI.3 – Composition des barbotines d'anode

Là encore, comme précédemment, plusieurs épaisseurs ont été couplées ; les différentes combinaisons sont représentées dans le tableau VI.4.

| Anode 1 \ Anode 2 | 50 | 100 | 150 |
|-------------------|-----|-----|-----|
| 200 | (2) | (1) | 0 |
| 300 | (1) | (1) | 0 |
| 400 | 0 | 0 | 0 |

TAB. VI.4 – Epaisseur des deux couches d'anode, l'une présentant une macroporosité (anode 2) et l'autre non (anode 1)

D'un point de vue de l'élaboration, l'anode 1 est co-coulée avec l'électrolyte alors que l'anode 2 est coulée seule. Le chiffre indique encore une fois le nombre de cellules qui ont résisté au traitement thermique sur un total de 6. Les cellules obtenues comportent une cathode de 200 μm .

Il n'a pas été possible d'obtenir des cellules intactes après frittage. En effet, lorsque l'épaisseur de l'anode 1 est trop élevée ($> 100 \mu\text{m}$), les cellules ne résistent pas mécaniquement. Dans le cas des cellules constituée d'une anode 1 plus fine, un autre problème est apparu : il n'y a pas eu d'adhésion entre l'anode 1 et l'anode 2, ceci conduisant après frittage à des cellules pourvues uniquement de l'anode 1.

Une modification de la microstructure a été apportée à l'anode 1 pour les cellules constituant la deuxième famille : une porosité bi-modale y est aussi présente. L'épaisseur de coulée de l'anode 1 a été fixée à 150 μm pour éviter de perturber l'interface électrolyte - anode. C'est la présence de la résine acrylique dans la barbotine qui empêche de couler avec une épaisseur plus faible : la granulométrie de cette poudre étant de l'ordre de 30 μm , une pénétration de ces grains dans la couche d'électrolyte pourrait survenir. Il faut éviter ce phénomène afin de conserver l'étanchéité entre les deux compartiments d'électrodes. Les épaisseurs utilisées pour l'élaboration des différentes cellules sont rassemblées dans le tableau VI.5.

Le même résultat a été obtenu avec cette seconde famille : le délaminage entre l'anode 1 et l'anode 2. L'origine de cette difficulté à assurer une bonne adhésion entre les deux anodes a été imputée à la densité de zones de contact entre les deux couches. En effet, les deux couches étant poreuses, la fraction surfacique permettant le co-frittage est égale au produit des fractions surfaciques de matière des deux couches. Celle de l'anode 1 est égale à 0,6 et celle de l'anode 2 à 0,5 ; donc la fraction surfacique qui permet l'adhésion est de 0,3. Les deux couches ne présentent pas les mêmes propriétés mécaniques et les mêmes coefficients de dilatation ; par conséquent la surface de jonction entre les deux anodes n'est

| Anode 2 \ Anode 1 | 150 |
|-------------------|-----|
| 200 | (1) |
| 300 | 0 |
| 400 | 0 |

TAB. VI.5 – Epaisseur des deux couches d'anode : les deux présentent une macroporosité

pas suffisante pour assurer une bonne tenue pendant le cycle thermique de frittage, la force de cohésion entre les deux couches obtenue par un co-frittage n'est pas suffisante pour compenser les contraintes liées à la dilatation différentielle.

Afin de renforcer l'interface entre les deux couches constituant l'anode, l'électrolyte, l'anode 1 et l'anode 2 sont co-coulées. Les mêmes cellules que décrites précédemment ont été à nouveau réalisées. Une amélioration de l'interface entre les deux anodes est à noter ; cependant une fissuration transverse est survenue lors du traitement thermique. Là encore, les fissurations transverses sont dues à des tensions locales résultant des contraintes de traction. Plusieurs observations en microscopie électronique à balayage ont mis en évidence la pénétration de l'anode dans l'électrolyte (figure VI.3).

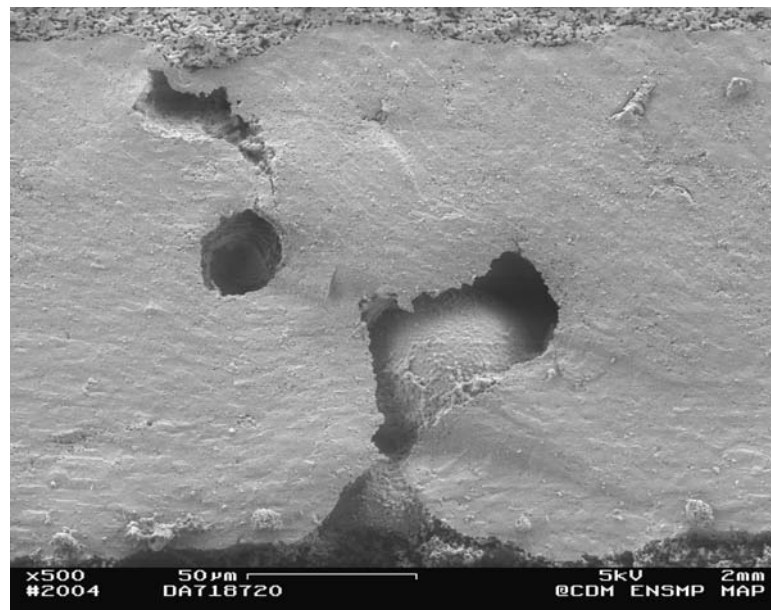


FIG. VI.3 – Pénétration de la barbotine d'anode dans la couche d'électrolyte lors du co-coulage

Ces défauts augmentent localement les contraintes que subissent les matériaux et fragilisent ainsi la cellule. Il est donc nécessaire de s'assurer que le co-coulage, origine de ces défauts, ne perturbe pas l'interface électrolyte-anode.

VI.1.3 Amélioration de l'interface électrolyte-anode

Afin de limiter les perturbations à l'interface des deux couches lors du co-coulage, deux voies ont été explorées. La modification du procédé en vue d'obtenir une bande d'électrolyte gélifiée avant le coulage de l'anode a été traitée. L'ajustement des paramètres de co-coulage et principalement la vitesse de déplacement du sabot est aussi une possibilité.

a) Modification de l'étape de coulage de l'électrolyte

Réaliser le coulage de l'anode sur une bande d'électrolyte déjà gélifiée semble une solution évidente pour limiter les perturbations d'interface. Cependant, notre procédé ne le permet pas. Lors de l'étape de gélification, le support de coulage est plongé dans un bain chlorure de calcium, par conséquent en sortant la plaque pour réaliser le dépôt de l'anode, il reste des traces de calcium à la surface, même après un rinçage à l'eau distillée comme on a pu le vérifier. Cette présence de calcium entraîne une gélification instantanée de l'anode lors du coulage. La présence d'anode gélifiée en amont de la lame perturbe fortement le coulage. Le dépôt réalisé n'est donc pas plan et homogène. Il est donc nécessaire de trouver un moyen pour gélifier la bande sans toutefois laisser de traces de calcium à la surface de la bande d'électrolyte.

Au début des années 90, un nouveau procédé permettant l'élaboration de pièces en céramique par coulage en moule a vu le jour. Il s'agit du gelcasting, cette technique s'inspire aussi bien des techniques classiques utilisées pour fabriquer des pièces en céramiques, que des procédés utilisés dans la chimie des polymères ⁴. La base de ce procédé est une solution de monomère fluide qui permet de créer un polymère emprisonnant le solvant. En introduisant de la poudre céramique dans une telle solution, une barbotine gélifiante est obtenue. L'utilisation de ce type de barbotine permet de réaliser des pièces en céramique qui peuvent être usinées, la formation du gel conférant à la pièce une fois séchée une tenue mécanique suffisante.

Plusieurs similitudes avec notre procédé de coulage en bande existent, principalement la formation d'un gel chimique à partir d'un monomère et l'intérêt découlant de pouvoir manipuler l'objet élaboré avant le cycle de frittage. L'alginate de sodium, utilisé ici comme agent gélifiant, peut aussi être utilisé dans un procédé de type gelcasting ⁵. La principale différence se situe au niveau de l'étape de gélification ; elle n'est pas obtenue par immersion dans un bain de chlorure de sodium mais par l'introduction d'un complexe de calcium dans la barbotine qui est décomposé à l'aide d'un composé mélangé à celle-ci juste avant la mise en forme.

Dans le cas présent, le complexe de calcium est introduit dans la barbotine au travers d'un mélange d'une solution de phosphate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) et d'une solution d'hexa métaphosphate de sodium ($(\text{NaPO}_4)_6$). Ces solutions sont introduites dans la barbotine. L'acide hexan-1,6-dioïque permet de détruire le complexe en un temps qui dépend de sa concentration et de celle du complexe de calcium (tableau VI.6) ⁶.

| Echantillon | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Alginate de sodium (ml) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| $(\text{NaPO}_4)_6$ (μl) | 120 | 240 | 440 | 120 | 120 |
| Acide hexan-1,6-dioïque (g) | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,08 | 0,08 |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (g) | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,1 |
| Temps de gélification (min) | <1 | 3 | 18 | 3 | 4,5 |

TAB. VI.6 – Influence des concentrations en composés sur le temps de gélification

Avec : une solution d'alginate 1% massique
et une solution d'hexa métaphosphate de sodium à 20 % massique

⁴[OMATETE et al., 1991]

⁵[JIA et al., 2002]

⁶[JIA et al., 2002]

Plus la concentration en complexe est élevée et plus le temps nécessaire pour gélifier est long, de même, plus la quantité d'acide hexan-1,6-dioïque est faible et plus le temps de gélification est long.

Cette technique a donc été transposée à notre procédé pour l'élaboration de l'électrolyte. Dans un premier temps, un électrolyte seul a été élaboré. Pour cela, les conditions donnant le plus long temps de gélification ont été suivies, et cela pour éviter toute gélification avant le coulage de la barbotine. Une bande présentant une épaisseur de 300 μm et un bon état de surface a été obtenue ; trente-cinq minutes ont été nécessaires pour gélifier la bande. Après séchage et frittage à 1350 $^{\circ}\text{C}$, la densité obtenue est identique à celle d'un électrolyte obtenu grâce au procédé classique de coulage en bande (figure VI.4).

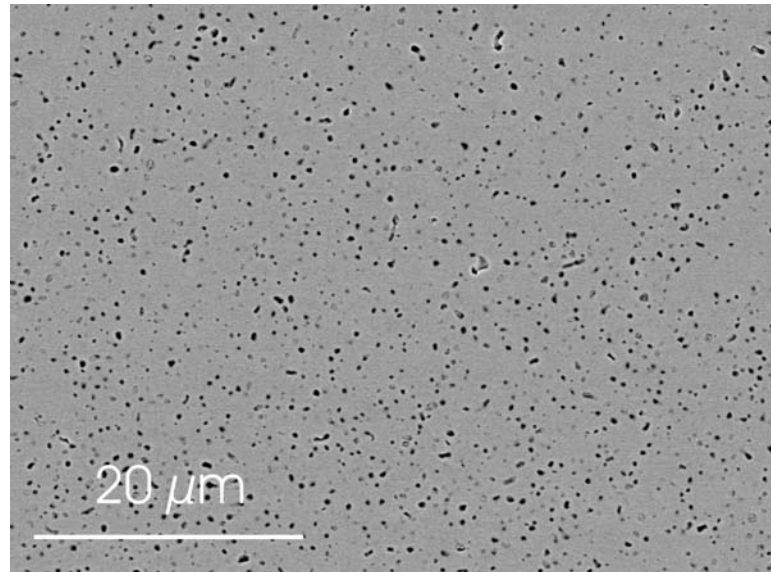


FIG. VI.4 – Electrolyte obtenu par la méthode dérivée du gelcasting

Cette technique peut donc être utilisée pour fabriquer des bandes de cette épaisseur ; toutefois, la taille des grains d'acide hexan-1,6-dioïque (environ 100 μm) est trop importante pour réaliser des bandes présentant l'épaisseur requise pour une utilisation comme électrolyte d'une cellule (50 μm pour notre étude). Pour tenter de résoudre ce problème, l'élaboration d'une bande d'une épaisseur de 75 μm a été réalisée en utilisant la forme basique de l'acide hexan-1,6-dioïque, obtenue en additionnant la quantité requise de soude en solution. Cette modification n'a pas permis d'obtenir la gélification de la bande même après plusieurs jours d'attente. L'utilisation de cette variante du gelcasting n'a pas été poursuivie. Les efforts ont été portés sur l'établissement de paramètres de co-coulage fiables.

b) Identification des paramètres de co-coulage

Deux facteurs peuvent être modifiés dans l'étape de co-coulage : la vitesse de déplacement du sabot et la rhéologie de la barbotine d'anode. Pour quantifier l'influence de la modification de ces deux paramètres sur la qualité de l'interface électrolyte-anode, un contrôle visuel est réalisé sur la bande co-coulée. Il est en effet possible de dénombrer le nombre de zones où la barbotine d'anode a traversé celle d'électrolyte présente sur le support de coulage. Pour réaliser ce comptage, une surface de 400 cm^2 est délimitée au début de la bande co-coulée, obtenue à l'issue de l'étape de gélification. A chaque fois que l'électrolyte est traversé, une trace verte est alors visible ; ce sont toutes ces traces qui sont comptabilisées.

Différentes vitesses de déplacement du sabot ont été sélectionnées : 1, 2, 3, 4 et 5 cm.s^{-1} . De la même façon, cinq concentrations de liant ont été fixées : 1, 1,25, 1,50, 1,75 et 2 g.l^{-1} . Dans le tableau VI.7, le nombre de zones affectées est précisé pour chaque couple de paramètres.

| [NaAlg] (g.l ⁻¹) \ Vitesse (cm.s ⁻¹) | | | | | |
|--|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 5 | 3 | 2 | 2 | 3 |
| 1,25 | 5 | 4 | 2 | 3 | 3 |
| 1,50 | 7 | 5 | 3 | 3 | 4 |
| 1,75 | 7 | 6 | 4 | 4 | 5 |
| 2 | 8 | 7 | 5 | 4 | 5 |

TAB. VI.7 – Influence des paramètres de co-coulage sur la qualité de l’interface électrolyte-anode

Plusieurs tendances peuvent être tirées de ces résultats. Tout d’abord, l’augmentation de la concentration en alginate de sodium de la solution de liant augmente le nombre de zones affectées quelle que soit la vitesse de déplacement du sabot. Ceci s’explique par la plus grande pression exercée par une barbotine moins fluide au passage de la lame. De la même façon, plus la vitesse est élevée et plus la pression exercée est importante. Cependant, étant donné que la barbotine d’anode non déposée se déplace sur la bande d’électrolyte lors du co-coulage, un mélange des deux barbotines est possible. Donc plus la viscosité de la barbotine d’anode est faible et plus le mélange sera possible. Un temps de séjour de cette barbotine le plus court possible sur la bande d’électrolyte est donc souhaitable. En conclusion et comme le montre le tableau précédent, la meilleure vitesse de déplacement du sabot est 3 cm.s⁻¹ et la meilleure concentration en alginate est 1 g.l⁻¹. C’est donc en utilisant ces deux paramètres de co-coulage que les meilleurs résultats seront obtenus.

VI.2 Vieillessement de l’anode

VI.2.1 Cinétique de vieillissement

Comme l’ont montré les premières déterminations de densité de puissance de nos cellules, une dégradation rapide des performances est observable (figure VI.5).

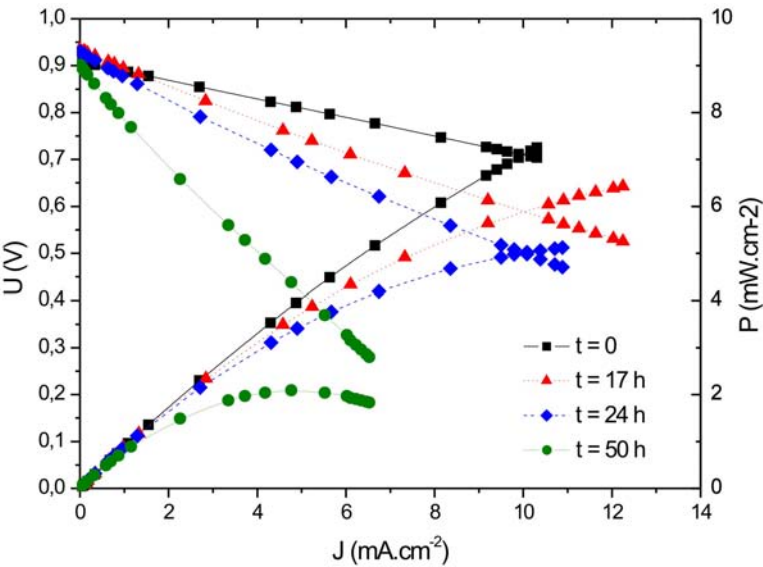


FIG. VI.5 – Evolution des performances d’une cellule en fonction du temps de fonctionnement

La densité de puissance chute de 83,3 % en cinquante heures de fonctionnement de la cellule à 850 °C (tableau VI.8).

| Temps (heure) | Densité de puissance (mW.cm ⁻²) | Perte (%) |
|---------------|---|-----------|
| 0 | 7,20 | - |
| 17 | 4,50 | 36,0 |
| 24 | 3,25 | 54,9 |
| 50 | 1,20 | 83,3 |

TAB. VI.8 – Evolution de la densité de puissance

Cette chute est due à la croissance de la taille des grains de nickel dans l'anode comme on l'a précisé plus haut (figure VI.6). L'augmentation de taille provient du mauvais mouillage de la zircone par le nickel ; les grains de nickel ont donc tendance à s'agglomérer afin de diminuer l'énergie du système ; en effet $\gamma_{\text{Ni-gaz}} > \gamma_{\text{Ni-Ni}}$ ^{7 8}. Initialement, la taille des grains de nickel est de l'ordre de 1 μm ; mais après cinquante heures de fonctionnement, les amas de grains formés peuvent atteindre 10 μm de diamètre. La fraction volumique de nickel de l'anode n'a pas évoluée mais la formation d'amas de grains diminue la densité de points triples dans l'anode, ce phénomène explique en partie la chute des performances.

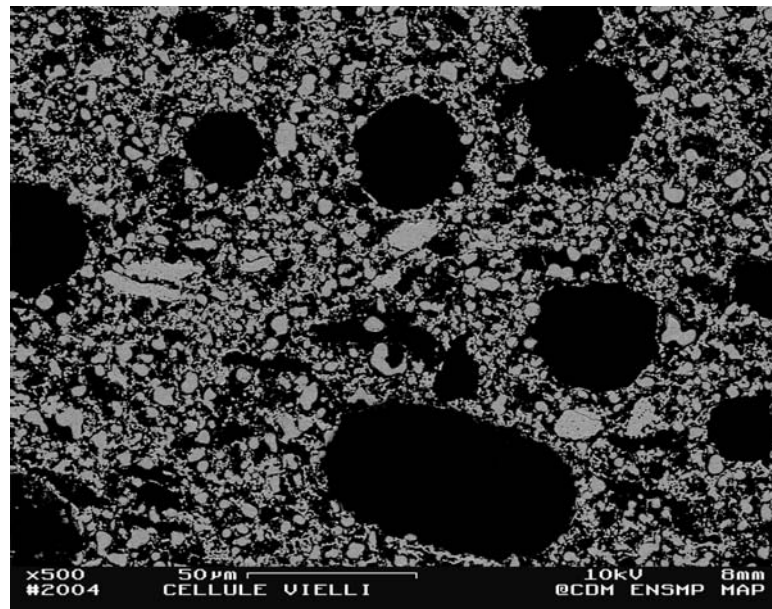


FIG. VI.6 – Evolution de la taille des grains de nickel

La modélisation morphologique de l'anode effectuée par Olivier Sanséau durant sa thèse⁹ permet de fixer le seuil de percolation du réseau de nickel à 29 %. Pour arriver à ce résultat, qui correspond à celui déterminé par expérience, une hypothèse a été émise : la dimension du système étudié doit être infinie, ce qui se traduit par le fait que la taille des grains de nickel doit être négligeable devant l'épaisseur de l'anode. Lorsque les grains font 1 μm de diamètre, cette hypothèse est vérifiée puisque cette taille représente 0,3 % de l'épaisseur de l'anode. Lorsque les amas se forment, il n'est plus possible de considérer l'anode comme un système infini ; par conséquent, une transition apparaît entre la percolation et la perte de percolation (figure VI.7).

⁷[MINH, 1993]⁸[SIMWONIS et al., 2000]⁹[SANSÉAU, 2002]

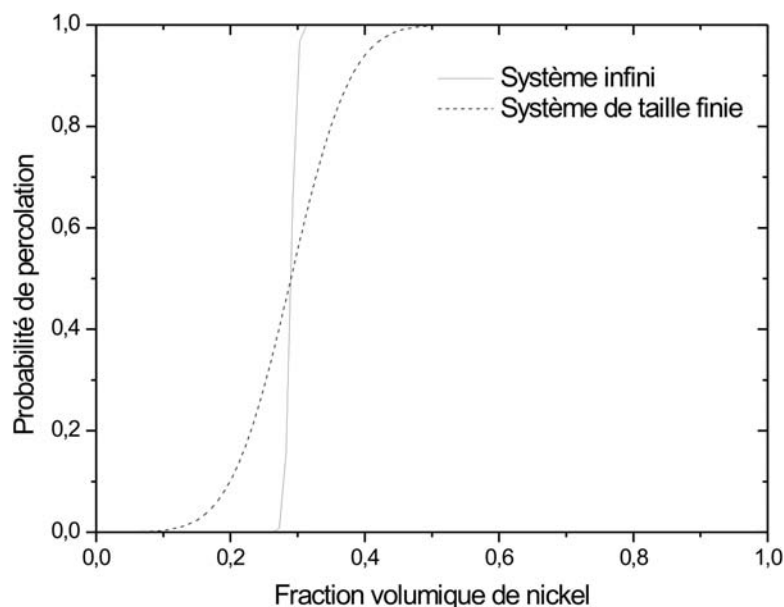


FIG. VI.7 – Transition entre un état non percolant et un état percolant

Lors de l'évolution de la microstructure de l'anode, il y a une perte locale de percolation du réseau de nickel, ce qui augmente la résistance électronique. Pour vérifier ce point, une anode seule est préparée pour permettre le suivi de la cinétique de l'augmentation de sa résistance électronique. Pour cela, quatre fils de platine sont disposés dans l'anode afin de pouvoir mesurer à tout instant la résistance à chaud sous une atmosphère d'hydrogène (figure VI.8) ; la technique utilisée est décrite dans le chapitre IV.

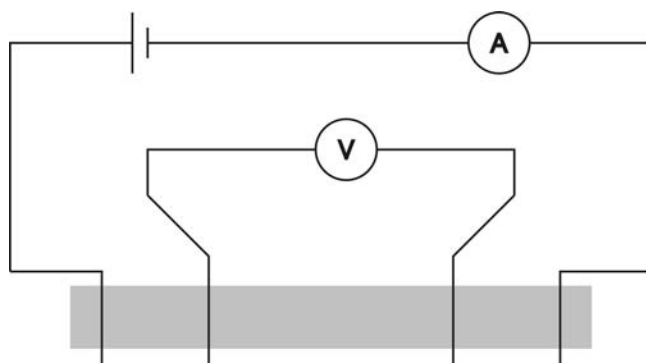


FIG. VI.8 – Instrumentation d'une anode pour le suivi cinétique de l'évolution de sa résistance électrique

La perte de conductibilité de l'anode est très rapide (figure VI.9), en cinquante heures, elle s'élève à près de 100 %.

Il est donc nécessaire de modifier la microstructure des anodes afin d'éviter la dégradation des performances dues à l'augmentation importante de leurs résistances.

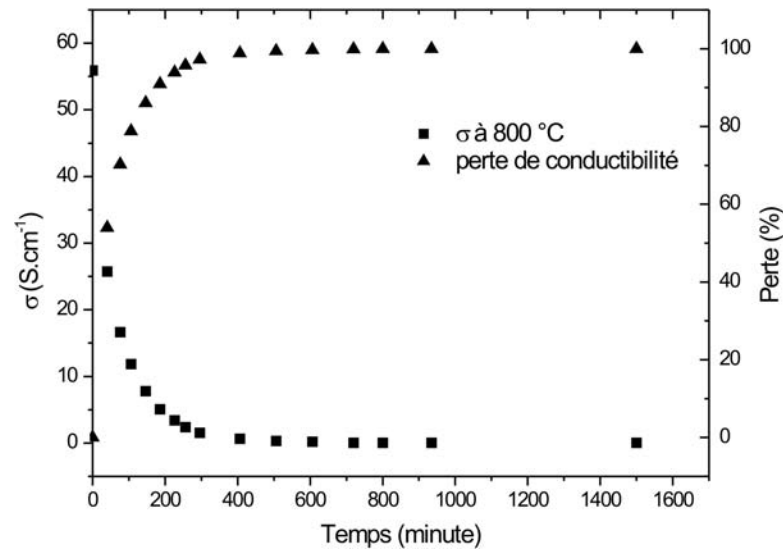


FIG. VI.9 – Evolution de la conductibilité d'une anode en atmosphère réductrice à 800 °C

VI.2.2 Modification de la microstructure de l'anode

Plusieurs solutions à ce phénomène d'agglomération des grains de nickel sont décrites dans diverses études. La première préconise l'utilisation d'une poudre de zircon présentant deux granulométries différentes^{10 11}. L'intérêt d'une telle microstructure se situe dans le fait que les petites particules de zircon vont épingler les joints de grains des particules de nickel, limitant ainsi leur déplacement. Une agglomération très localisée résulte de cette modification ; la percolation du réseau de nickel est ainsi conservée et la densité de points triples n'est pas significativement affectée¹².

Pour obtenir une telle microstructure, la poudre de zircon yttrée Tosoh a subi un traitement thermique à 1000 °C ; de cette façon, les amas constituant cette poudre ont fritté pour former des grains présentant une granulométrie supérieure à 10 μm . Cette poudre remplace en partie la poudre Tosoh brute dans l'élaboration de la barbotine d'anode ; les compositions utilisées sont les suivantes (tableau VI.9).

| Composé | masse (g) |
|------------|-----------|
| YSZ Tosoh | 1 |
| YSZ fritté | 4 |
| NiO | 7 |
| résine | 1 |
| liant 1% | 46 |
| dispersant | 1 |

TAB. VI.9 – Nouvelle composition de la barbotine d'anode constituée en partie de zircon de granulométrie élevée

Les cellules obtenues avec ce changement de poudre ont été caractérisées électriquement. Aucune amélioration du vieillissement de l'anode n'a pu être observée, et la dégradation des performances est toujours aussi rapide (figure VI.10).

¹⁰[ITO et al., 1997]

¹¹[VAN BERKEL F.P.F. et al., 1998]

¹²[DE BOER et al., 2000]

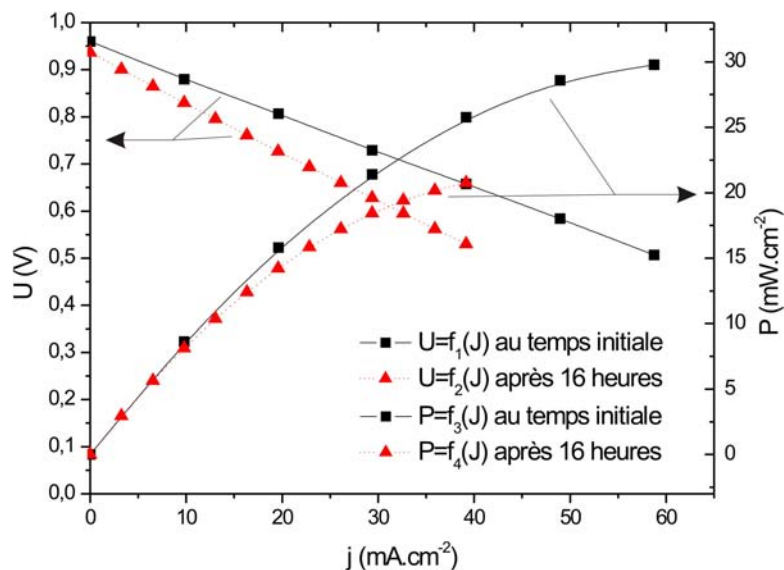


FIG. VI.10 – Evolution des performances d’une cellule contenant de la zircone de forte granulométrie dans l’anode en fonction du temps de fonctionnement

La baisse de performance est de 32,6 % en seize heures ; un résultat très proche avait été trouvé avec une cellule présentant une microstructure classique, la chute étant alors de 36 % en dix sept heures. L’utilisation d’une poudre présentant deux granulométries différentes n’a donc pas permis d’améliorer la tenue au vieillissement de l’anode. On peut d’ailleurs voir sur la figure VI.11 que les grains de nickel qui correspondent aux points les plus brillants, présentent une taille voisine de 10 μm .

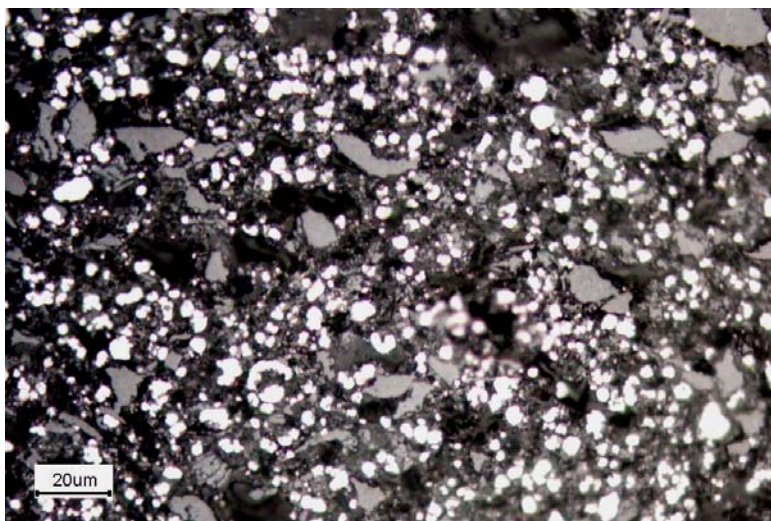


FIG. VI.11 – Taille des grains de nickel après caractérisation électrique de la cellule

La deuxième solution envisageable pour limiter l’agglomération des grains de nickel est l’utilisation d’une poudre présentant une granulométrie plus élevée que celle de la poudre PCF (100-200 nm). La poudre utilisée pour réaliser de nouvelles anodes provient de la société NOVAMET. La granulométrie choisie est 3 μm . Une fois la réduction des grains d’oxyde de nickel réalisée, la taille des grains de nickel sera d’environ 1,93 μm . Elle représente encore moins de 1 % de la taille caractéristique de l’anode (épaisseur = 300 μm) ; il est donc toujours possible de considérer le milieu comme infini, et il n’est pas nécessaire de modifier la composition de la barbotine d’anode. Seul le changement de poudre sera opéré.

Dans un premier temps, une anode seule a été coulée puis frittée afin de réaliser un suivi cinétique de la résistance de l'anode. La même démarche que précédemment a été employée. Il est possible de voir sur la figure suivante (figure VI.12) que la résistance de l'anode est stable dans le temps.

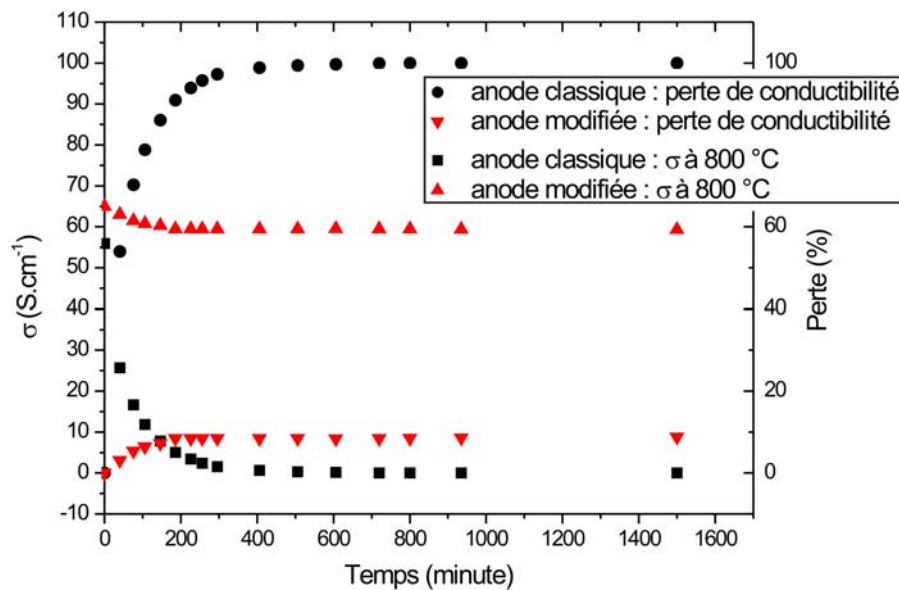


FIG. VI.12 – Comparaison de l'évolution de la conductibilité d'une anode classique et d'une anode modifiée en atmosphère réductrice à 800 °C

VI.3 Diminution de la température de frittage

Pour palier aux problèmes de tenue mécanique et de réactivité entre les matériaux constituant la cathode, il a été décidé d'abaisser la température de frittage. Cette diminution de la température est une modification essentielle pour la pérennité du procédé.

Pour des raisons de stabilité et d'approvisionnement, on souhaite garder si possible dans le cadre de cette étude le même matériau d'électrolyte; pour abaisser la température de frittage, il est donc nécessaire d'activer les mécanismes de diffusion, en particulier des interfaces solide/vapeur convexes vers les interfaces solide/vapeur concaves, autrement que par un effet thermique. On peut répondre à ces contraintes soit en soumettant le système à une pression -ce qui est incompatible avec notre procédé-, soit en accélérant la diffusion des atomes de surface (figure VI.13).

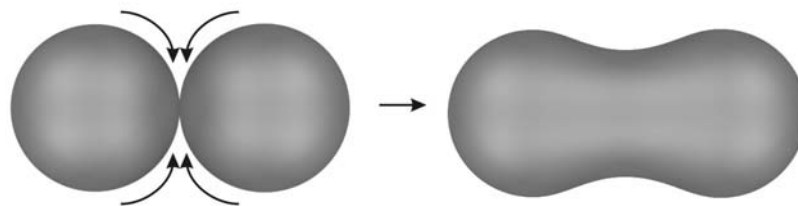


FIG. VI.13 – Mécanisme de frittage

Deux techniques ont été employées :

- l'utilisation d'un agent de frittage,
- l'introduction d'une poudre de taille nanométrique.

VI.3.1 Utilisation d'agents de frittage

La diffusion de matière étant en générale plus rapide en milieu liquide qu'en milieu solide, le frittage est facilité par l'ajout d'un agent fondant provoquant l'apparition d'un film liquide autour des grains.

L'oxyde de bismuth et l'oxyde de manganèse font partie de cette famille d'agents de frittage quand ils sont ajoutés à la zircone. Il a été montré ¹³ qu'un ajout de 2,20 % molaire de Bi_2O_3 dans l'électrolyte permettait d'abaisser la température de frittage de 320 K, qui passe alors de 1520 K à 1200 K (figure VI.14).

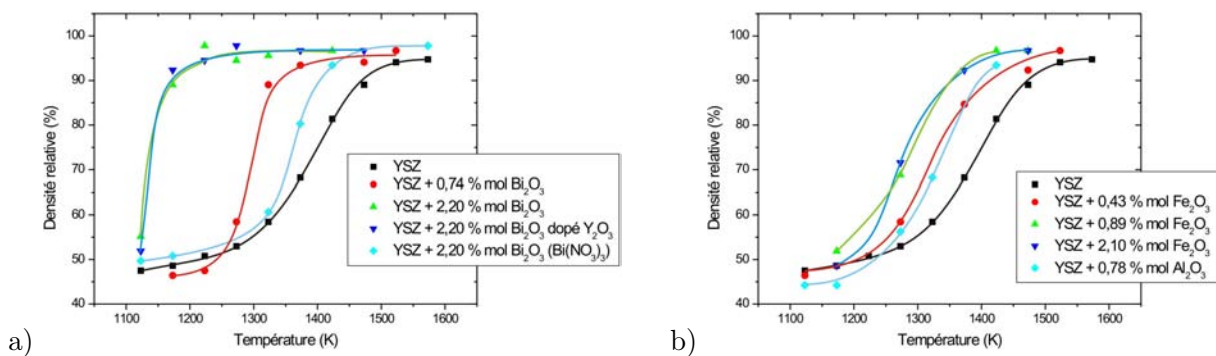


FIG. VI.14 – a) Influence de l'oxyde de bismuth et b) de l'alumine et de l'oxyde de fer III

Cependant, l'ajout de ce composé nuit à la conductibilité de l'électrolyte ; il y a à la fois augmentation de la résistivité des grains et des joints de grains d'un facteur compris entre 4 et 9. L'utilisation de cet oxyde n'a donc pas été retenue ici.

L'oxyde de manganèse fonctionne sur le même principe, mais son influence n'a pas été encore mise en évidence avec l'ajout de faibles quantités comprises entre 1 et 5 %. La figure VI.15 ne montre pas une amélioration de la densification de l'électrolyte, la taille des grains de zircone étant de l'ordre du micron comme dans les électrodes où la densification n'est pas recherchée.

L'addition d'une quantité plus importante d'oxyde de manganèse, 15 % molaire, a considérablement influencé le frittage : la taille des grains de zircone a augmenté d'un facteur 10 (figure VI.16).

Cependant, on peut noter la présence d'une phase constituée en grande partie par l'oxyde de manganèse qui enrobe la totalité des grains de l'électrolyte. Cette phase modifie les propriétés de conductibilité de l'électrolyte et en particulier diminue ses caractéristiques d'isolant électronique.

En conclusion, l'oxyde de manganèse ne peut pas être utilisé comme agent de frittage dans le cas présent.

Le second type d'agent de frittage inhibe la mobilité des joints de grains situés à l'interface YSZ/additif. Il y a alors une modification locale des rayons de courbure qui force la diffusion de la matière vers les surfaces mobiles des grains.

¹³[VERKERK et al., 1982]

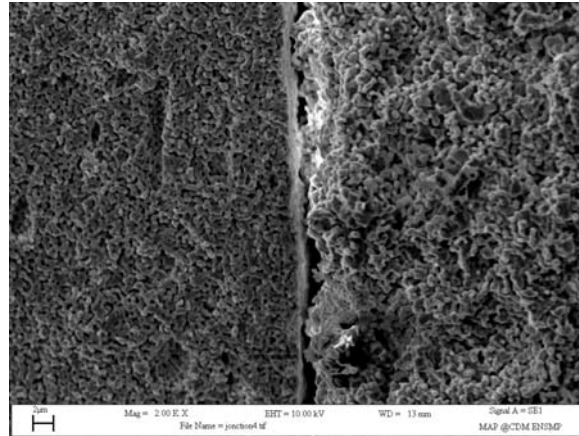


FIG. VI.15 – Electrolyte obtenu avec une barbotine contenant une faible quantité d'oxyde de manganèse

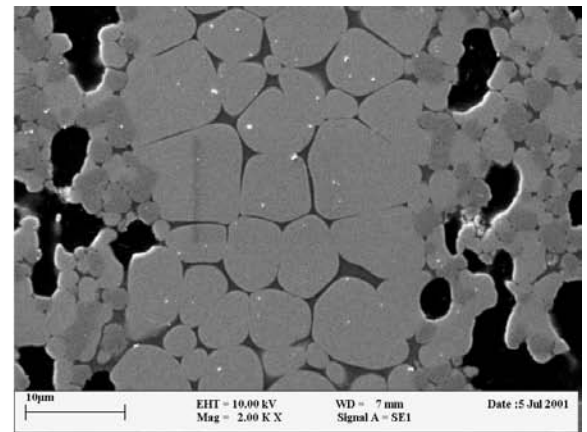
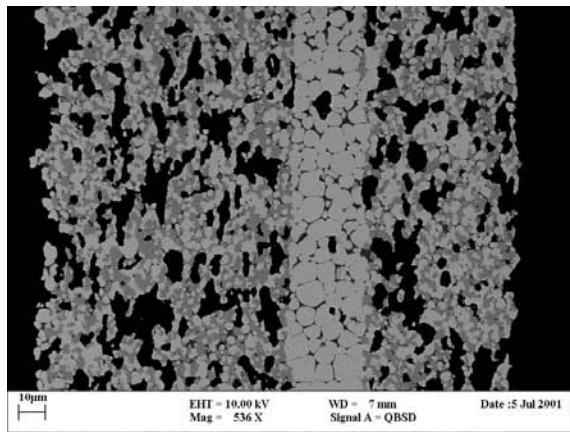


FIG. VI.16 – Cellule obtenue avec un ajout de 15 % molaire d'oxyde de manganèse

La croissance des grains est dans ce cas favorisée dans certaines directions. Pour qu'un composé fasse partie de cette famille d'agents, il ne doit pas être soluble dans YSZ et ne doit pas fritter à la température utilisée ; c'est le cas de Fe_2O_3 et Al_2O_3 (figure VI.14.b)).

Différentes cellules ont été réalisées avec un électrolyte contenant de l'alumine à une teneur massique de 4 %. Les cellules ont été frittées à trois températures différentes et la porosité a été estimée par analyse d'image. Dans le cas de la cellule frittée à 1250 °C (figure VI.17), le pourcentage de porosité est de 10,0 %, alors que pour la cellule frittée à 1300 °C (figure VI.18), il est de 4,4 %. Cependant, on peut voir sur la figure VI.18 des zones plus sombres dans l'électrolyte, suggérant la présence d'hétérophases. La quantité d'alumine utilisée est inférieure à la limite de solubilité dans la zircone ; cependant il est possible que le temps nécessaire à une dissolution totale de l'alumine dans la zircone n'ait pas été suffisant, ce qui expliquerait la présence de phases très riches en alumine.

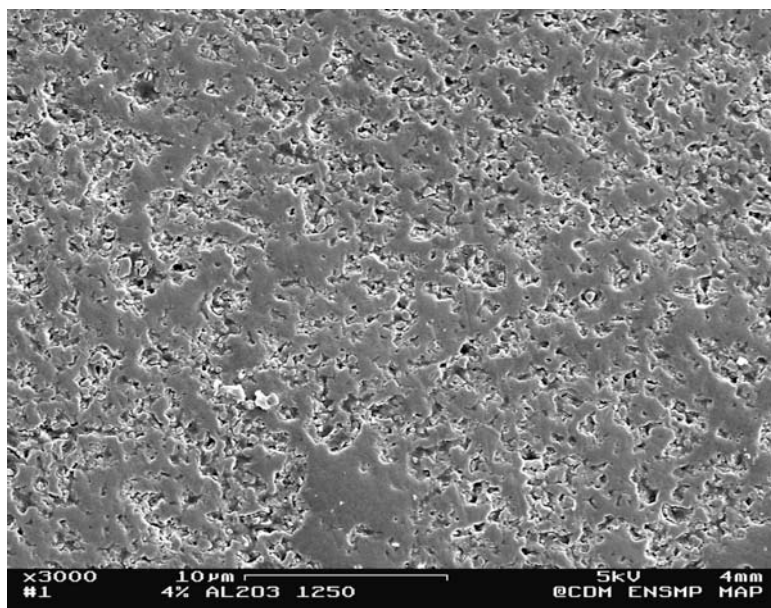


FIG. VI.17 – Cellule obtenue avec un ajout de 4 % molaire d'alumine et une température de frittage de 1250 °C

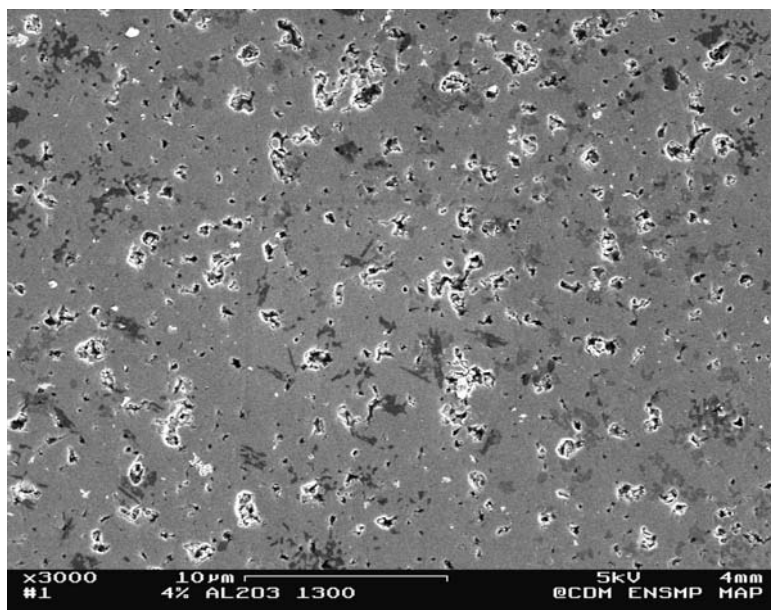


FIG. VI.18 – Cellule obtenue avec un ajout de 4 % molaire d'alunime et une température de frittage de 1300 °C

Les essais d'activation du frittage de l'électrolyte par ajout d'espèces chimique n'a pas conduit jusqu'à présent à un résultat probant ; c'est pourquoi l'on envisage aujourd'hui une nouvelle orientation dans la recherche de la diminution de la température de frittage. L'utilisation de poudres de zircone nanométriques, par la présence de surfaces à très fortes courbures, affichant donc une aptitude au frittage exacerbée, répond élégamment au problème posé.

VI.3.2 Utilisation de nano poudre de zircone

Il s'agit donc ici d'introduire une nano poudre de zircone dans la barbotine d'électrolyte. Ce type de poudre permet, grâce à la grande énergie de surface des grains, de baisser la température de frittage. C'est la diminution de l'enthalpie libre totale d'un système qui est à l'origine de la force motrice des mécanismes mis en jeu lors du frittage. Cette enthalpie est la somme des enthalpies libres associées au volume et à la surface des grains, ainsi qu'aux joints de grains :

$$\Delta G_T = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_{jdg} \quad (\text{VI.1})$$

Il n'y a pas de variation de volume puisque dans le cas présent, les matériaux conservent leur structure cristalline. Donc la variation d'enthalpie libre de volume est nulle.

$$\Delta G_v = 0 \quad (\text{VI.2})$$

Seules les variations d'enthalpies libres liées à la surface des grains et aux joints de grains sont donc à prendre en compte.

a) Caractéristiques des poudres utilisées

Deux types de poudre nanométrique de zircone yttrée ont été utilisés. La première a été fabriquée par l'équipe de recherche travaillant au four solaire d'Odeillo (CNRS - IMP). La seconde, quant à elle, est réalisée par une équipe spécialisée dans la synthèse de poudre micro-onde du Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides de la faculté de Dijon . Avant d'utiliser ces poudres, une caractérisation en microscopie électronique en transmission a été réalisée, ceci pour vérifier le caractère nanométrique des poudres, mais surtout pour estimer plus précisément la taille des grains.

Poudre fournie par le laboratoire du Four Solaire (CNRS - IMP)

Trois lots de nano zircone ont été fournis. Le premier, dénommé "YSZ-3,9", correspond à de la zircone dopée contenant 3,9 % molaire d'oxyde d'yttrium. Cette poudre a été élaborée par synthèse hydrothermale à l'IMNR - Bucarest (Roumanie). Des observations à différents grossissements ont été réalisées. Comme il est possible de le voir sur la figure VI.19-a), la poudre se présente, même après dispersion, sous forme d'agglomérats d'environ 1 μm de diamètre. Lorsqu'on regarde en détail un agglomérat, il est alors possible de voir qu'il s'agit plutôt d'un gros grain présentant des nano domaines (figure VI.19-b) et -c)). Nous ne sommes donc pas en présence d'un amas de grains de taille inférieure, comme il est possible de voir avec la poudre Tosoh. Cette poudre se présente sous forme d'amas de 20 μm qui sont constitués de petits grains de 100 nm.

Les mêmes observations ont été réalisées sur le deuxième et le troisième lot de poudre, dénommés respectivement "YSZ-4AL" et "YSZ-3,9n" (figures VI.19 et VI.20). La poudre "YSZ-4Al" correspond à de la zircone yttrée à 3,9 % molaire contenant 4 % molaire d'alumine. La poudre "YSZ-3,9n" correspond à de la zircone yttrée à 3,9 % molaire. Ce lot a toutefois été pollué lors de l'étape de mécanobroyage, ce qui explique la couleur de cette poudre. Les images obtenues amènent à la même conclusion : la poudre est constituée d'amas présentant des nano domaines.

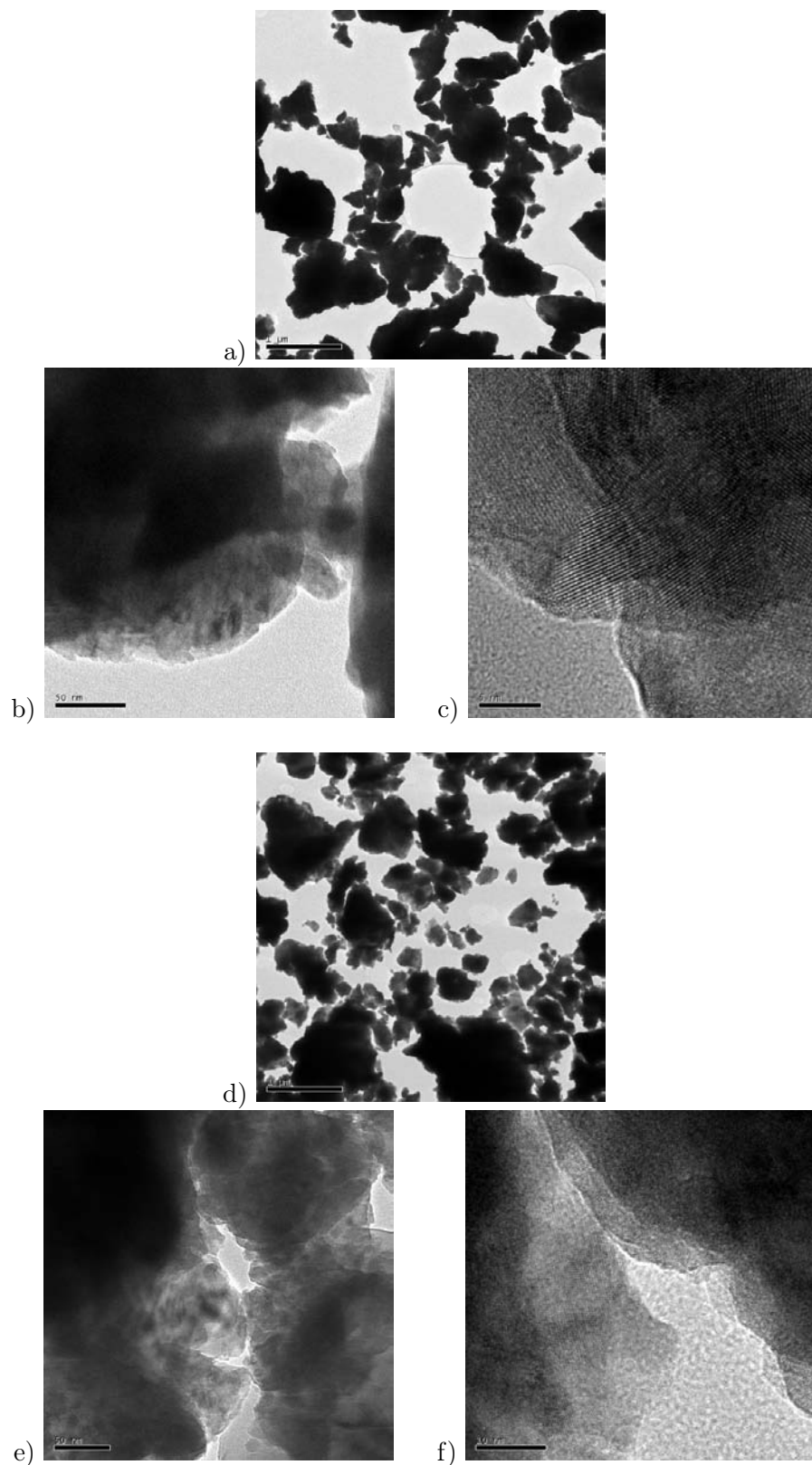


FIG. VI.19 – Observation de la poudre YSZ-3,9 à faible grossissement (a), à grossissement moyen (b) et à fort grossissement (c) et de la poudre YSZ-34Al à faible grossissement (d), à grossissement moyen (e) et à fort grossissement (f)

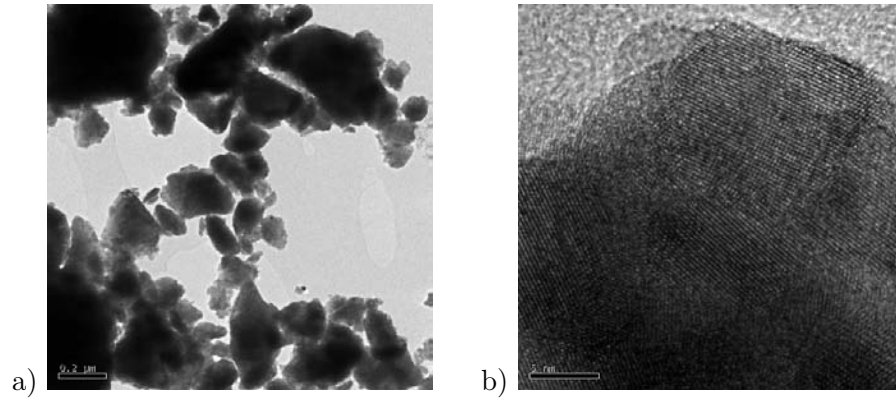


FIG. VI.20 – Observation de la poudre YSZ-3,9n à faible grossissement (a) et à fort grossissement (b)

Poudre fournie par le Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides de Dijon

Ce laboratoire nous a fourni plusieurs lots de poudres ne présentant qu'une seule composition : la même que la poudre de zircon Tosoh présentée au chapitre III ($(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$). Chaque lot a été observé ; ils présentent tous les mêmes propriétés morphologiques. Après dispersion de la poudre dans l'éthanol aux ultra-sons, des agglomérats de grains et des grains seuls sont visibles. Sur la figure VI.21-a), il est possible de voir plusieurs agglomérats contenant moins de quelques dizaines de grains.

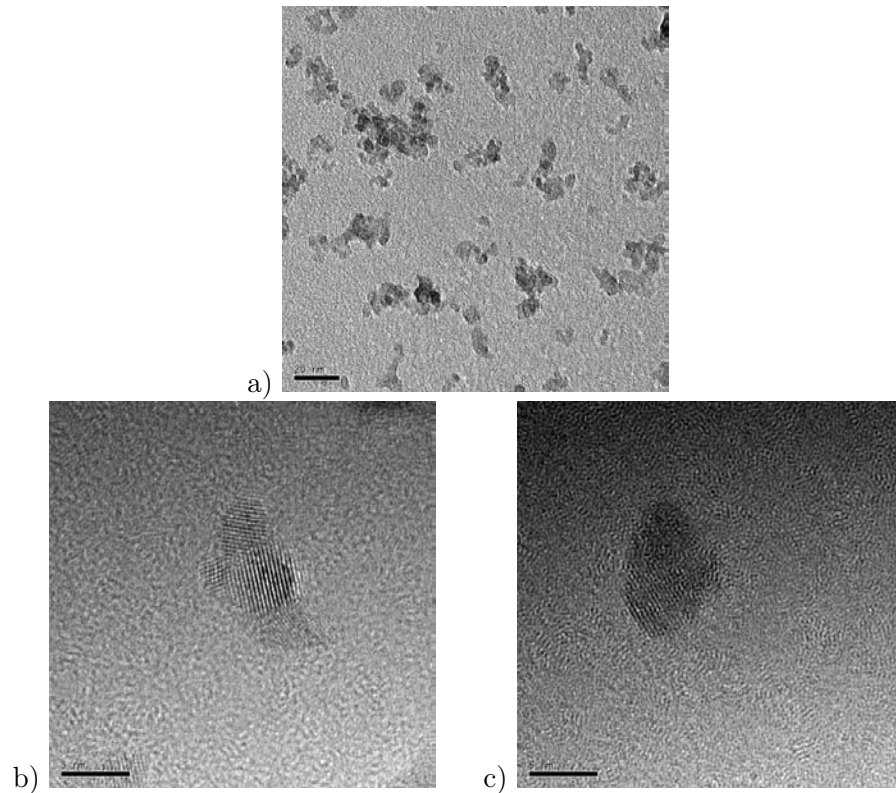


FIG. VI.21 – Observation de la poudre fournie à faible grossissement (a), à grossissement moyen (b) et à fort grossissement (c)

Sur les figures VI.21-b) et -c), un grain isolé est présent au centre de l'image. La taille de ce grain est de 6 nm de diamètre environ. Plusieurs observations de grains seuls ont été réalisées et à chaque fois,

les grains présentaient la même taille. Par conséquent, on peut dire que, parmi la sélection effectuée lors de la préparation de l'échantillon, cette poudre est constituée de grains de 6 nm de diamètre plus ou moins agglomérés.

b) Réalisation d'électrolyte à l'aide de ces poudres

Utilisation des poudres du Four Solaire d'Odeillo

On a remplacé la poudre Tosoh par la poudre de l'IMP d'Odeillo sans en changer les paramètres . La composition des barbotines effectuées avec chacun des trois lots de poudre est donc la même que celle de la barbotine classique d'électrolyte (tableau VI.10).

| | | | |
|-------------|-------|-------|------------|
| Couche | YSZ | liant | dispersant |
| Electrolyte | 58,59 | 39,06 | 2,35 |

TAB. VI.10 – Composition des barbotines utilisées pour réaliser les électrolytes à partir des poudres du Four Solaire(% massique)

Le comportement de ces poudres ne s'est pas montré différent de celui de la poudre Tosoh lorsqu'il s'agit de la réalisation de barbotines. Elles présentent toutes trois une rhéologie proche de celle d'une barbotine obtenue avec la poudre Tosoh. Il a alors été facile de réaliser des bandes d'électrolytes. Ces bandes ont ensuite été gélifiées puis découpées. Les disques d'électrolytes ont été séchés et frittés. Différentes température de frittage ont été retenue afin de quantifier l'influence de cette nouvelle poudre sur la température nécessaire à la densification de l'électrolyte. Pour chacune de ces températures, la densité obtenue est présentée dans le tableau VI.11.

| | | | | |
|--------------------|------|------|------|------|
| Température (°C) | 1200 | 1250 | 1300 | 1350 |
| Densité relaticeve | 0,71 | 0,73 | 0,75 | 0,80 |

TAB. VI.11 – Température de frittage utilisée et densification résultante pour les électrolytes obtenus avec les poudres du Four Solaire

Il est clair que, quelle que soit la température utilisée pour le frittage, la densification nécessaire à une non percolation des pores (6 %)¹⁴ n'est pas atteinte. Ceci est dû à la morphologie de la poudre ; il ne s'agit pas en effet d'une nano-poudre mais d'une poudre micrométrique présentant des nano-domaines. Or, ces derniers ne favorisent pas le frittage puisque chaque domaine possède peu de surface en contact avec l'air ; de plus la géométrie des agglomérats de grains étant fortement irrégulière, ils introduisent une porosité supplémentaire qui ne peut pas être éliminée lors du traitement thermique. Ceci explique que la densité des électrolytes obtenus avec cette poudre est inférieure à celle observée avec l'utilisation de la poudre Tosoh. Il n'est donc pas possible d'utiliser cette poudre pour abaisser la température de frittage.

Utilisation des poudres du LRRS

Les observations réalisées sur cette poudre mettent en évidence qu'il s'agit bien là d'une poudre constituée de grains nanométriques. Par comparaison à la poudre précédente, une amélioration de la température de frittage est donc envisageable. Dans un premier temps, cette poudre a été utilisée directement en remplacement de la poudre Tosoh. La composition des barbotines est la même que celle évoquée précédemment (tableau VI.10). Après avoir réalisé les mélanges pour obtenir les barbotines, un premier problème est apparu : une gélification a été observée après quelques secondes de mélange, interdisant

¹⁴[SANSÉAU, 2002]

toute réalisation de barbotine avec cette poudre. L'origine de ce problème a été identifiée en se penchant sur le procédé d'élaboration. Les solutions utilisées pour fabriquer la poudre contiennent de l'acide acétique ; or, une solution d'alginate de sodium n'est pas stable en milieu acide ; l'alginate capte les ions H^+ pour donner sa forme acide et une gélification apparaît.

Pour résoudre ce problème, la poudre a été portée à une température de 300 °C afin de détruire les traces d'acide acétique. La poudre résultante a été caractérisée par microscopie électronique en transmission (figure VI.22), ce qui permet de constater qu'un traitement à 300 °C pendant une heure n'a pas modifié la granulométrie de la poudre. En effet, la taille des grains isolés et des grains dans les agglomérats reste proche de 6 nm, comme pour la poudre non-traitée.

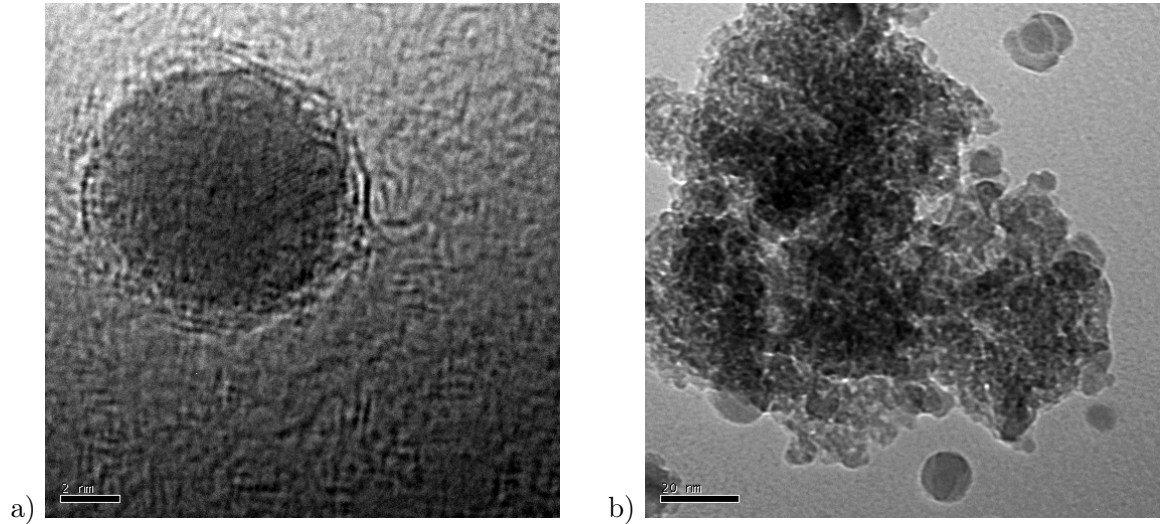


FIG. VI.22 – Observation de la poudre après un traitement à 300 °C à faible grossissement (a) et à fort grossissement (b)

La poudre ainsi traitée a été utilisée pour réaliser une barbotine d'électrolyte ; là encore avec la composition classique. Cette fois-ci, le mélange des trois constituants n'a pas entraîné de réaction ; l'élimination de l'acide acétique est donc bien assurée par le traitement thermique. A l'issue de l'étape d'homogénéisation de cinq heures, une barbotine ne permettant pas le coulage a été obtenue. Elle présentait une grande fluidité et le fait qu'il ait été impossible de gélifier la barbotine en la versant dans une solution de chlorure de calcium, montre que l'alginate n'était plus libre en solution pour former le gel, mais avait dû être adsorbé à la surface de la nanopoudre. Si l'alginate s'est adsorbé, c'est que la quantité de dispersant utilisée n'est pas suffisante pour recouvrir la totalité de la surface des grains nanométriques. La densité du matériau utilisé ne changeant pas, le volume de poudre nanométrique utilisé est équivalent au volume de la poudre Tosoh. Le nombre de grains est donc plus important dans le cas de la poudre nanométrique ; il y a donc une augmentation importante de la surface de grains à recouvrir par le dispersant.

$$m_{grain} = V_{grain} \rho_{YSZ} \quad (VI.3)$$

$$S_{grain} = 4\pi R^2 \quad (VI.4)$$

$$\begin{aligned} S_{spécifique} &= \frac{S_{grain}}{m_{grain}} \\ &= \frac{3}{R \rho_{YSZ}} \end{aligned} \quad (VI.5)$$

En utilisant cette poudre nanométrique, le rayon des grains de zircone yttrée passe de 100 nm à 6 nm. L'augmentation de surface spécifique est donc de 1566 % . Si on considère qu'on peut appliquer le

même ratio $\frac{m_{\text{liant}}}{S_{\text{poudre}}}$, il faudrait alors utiliser une quantité trop importante de dispersant pour recouvrir toute la surface des grains ; elle serait équivalente à celle de liant (tableau VI.12), modifiant ainsi le comportement rhéologique de la barbotine.

| Type de poudre | Surface de poudre (m²) | Masse de dispersant (g) | Rapport $\frac{m}{S}$ |
|----------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Poudre Tosoh | 305,1 | 1,2 | $3,9.10^{-3}$ |
| Poudre LRRS | 5084,8 | 20 | $3,9.10^{-3}$ |

TAB. VI.12 – Masse de dispersant à utiliser avec la poudre LRRS

L'utilisation de cette poudre seule pour la réalisation d'une barbotine d'électrolyte n'étant pas possible, on l'a additionné à la poudre Tosoh. Pour savoir si un tel mélange permet d'abaisser la température de frittage, plusieurs électrolytes de compositions différentes ont été frittés à différentes températures. Les figures VI.23 et VI.24 présentent les résultats obtenus.

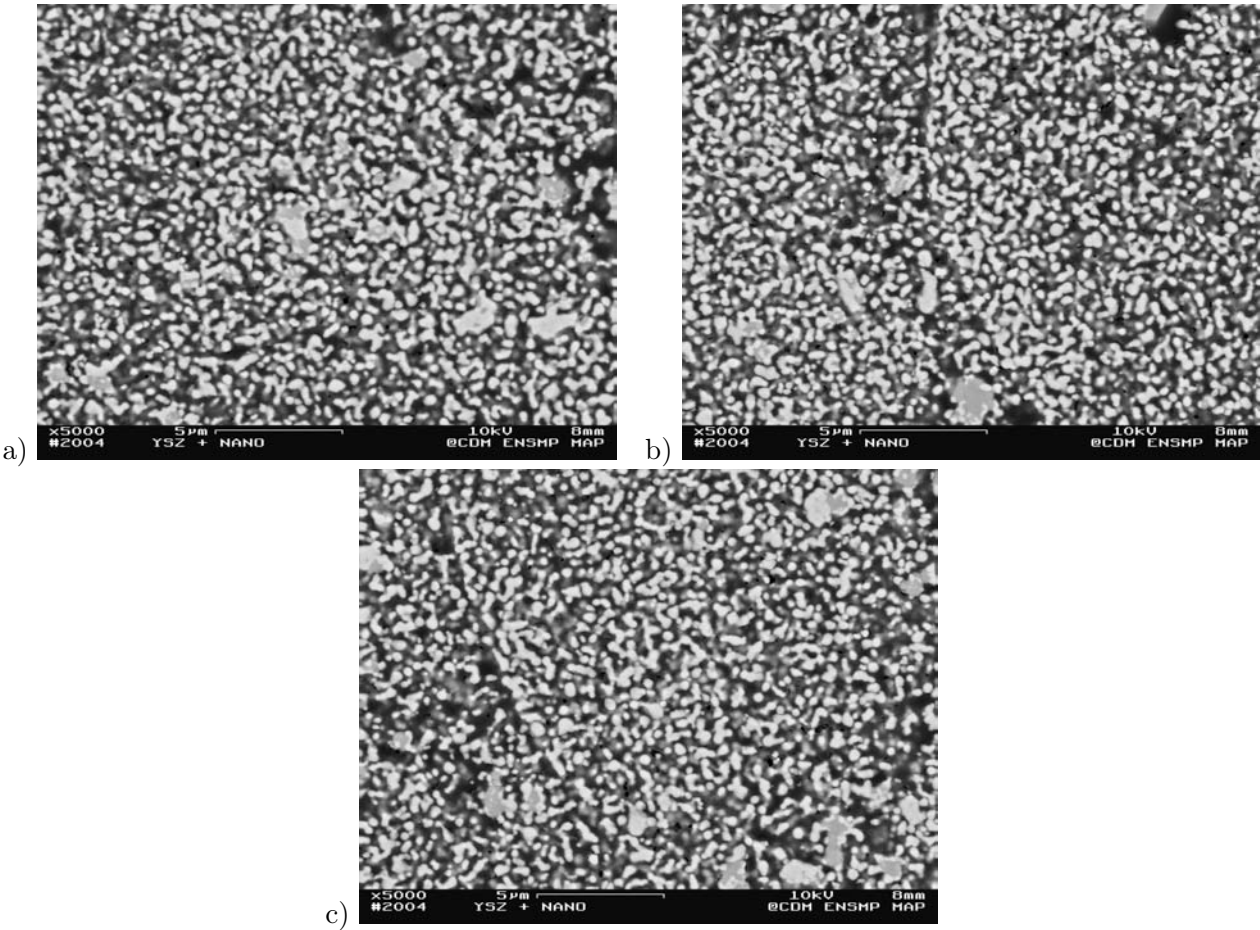


FIG. VI.23 – Electrolytes obtenus à partir d'une barbotine constituée d'un mélange de poudre nanométrique et microscopique frittée à 1250 °C

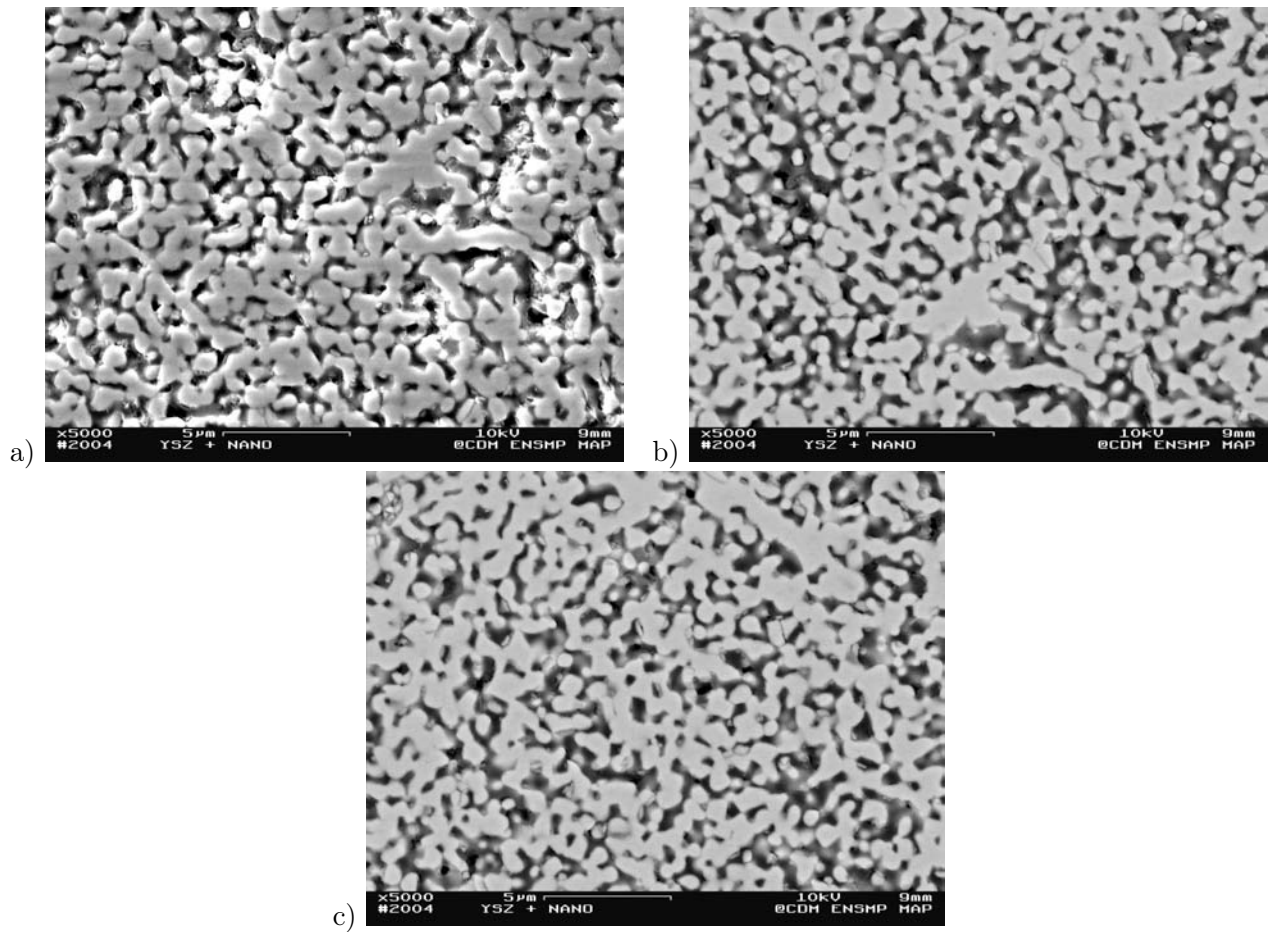


FIG. VI.24 – Electrolytes obtenus à partir d’une barbotine, constituée d’un mélange de poudre nanométrique et microscopique, frittée à 1350 °C

Les densités résultantes ont été estimées par analyse d’image et sont rassemblées dans le tableau VI.13.

| Température \ $\frac{m_{\text{nano}}}{m_{\text{Tosoh}}}$ | 0,05 | 0,10 | 0,20 |
|--|------|------|------|
| 1200 | 0,50 | 0,49 | 0,82 |
| 1350 | 0,68 | 0,88 | 0,85 |

TAB. VI.13 – Densité des électrolytes fabriqués à partir d’un mélange nanopoudre-Tosoh

Là encore les densités obtenues sont trop faibles pour pouvoir utiliser de telles couches comme électrolyte. Cependant ces mauvais résultats peuvent être expliqués par l’étape d’homogénéisation qui a été réalisée manuellement étant donné la faible quantité de poudre restante. Comme il est possible de le voir sur la figure VI.23.b), les agglomérats de grains de la poudre Tosoh n’ont pas été tous dispersés. Il est donc difficile de densifier un électrolyte dans ces conditions.

c) Conclusion sur l'utilisation des poudres de zircone nanométriques

Parmi les deux types de poudre obtenus auprès de deux laboratoires, une seule présentait un caractère nanométrique réel du point de vue de la taille des grains. Cependant, des difficultés ont été rencontrées pour réaliser des barbotines stables uniquement constituée de poudre nanométrique, précisément à cause de leur grande surface spécifique. Les tentatives menées pour réaliser une barbotine constituées à partir d'un mélange de poudre nanométrique et de poudre Tosoh n'ont pas non plus permis d'abaisser la température de frittage des électrolytes. Il est cependant à souligner que la faible quantité de poudre en notre possession, 80 grammes, ne nous a pas permis de réaliser toutes les expériences souhaitées. Dès lors que des quantités plus importantes de poudre nanométrique seraient disponibles, nous pourrions reproduire la composition des barbotines dans les conditions réelles - avec entre autre une phase de broyage mécanique suffisamment longue ; puis de réaliser une série d'essais d'optimisation de formulation, par exemple en modifiant fondamentalement le type de dispersant ou le rapport de quantité de poudres nanométrique et micrométrique.

VI.4 Utilisation de la cérine dopée gadolinium

Plutôt que d'abaisser la température de frittage par l'ajout de nanopoudre, l'autre solution de contournement de la réactivité entre LSM et YSZ consiste à changer de matériau d'électrolyte ou de matériau de cathode. Il faut cependant noter que, d'une part, les compositions alternatives ne sont disponibles que dans les laboratoires de synthèse minérale, et que, d'autre part, nous étions tenus contractuellement au moins au début de ce travail aux compositions classiques : YSZ/Ni - YSZ - YSZ/LSM. En fin de thèse, nous avons pu approvisionner cent grammes de cérine dopée au gadolinium (GDC) provenant du Centre de Recherche d'Aubervilliers de Rhodia (CRA). Cette poudre se présente sous forme de grains d'un diamètre moyen de 200 nm. Ils sont rassemblés pour former des grappes d'une taille de 1 à 2 µm. Le taux de dopage en oxyde de gadolinium de cette poudre est de 10 % molaire.

VI.4.1 Introduction de GDC dans la cathode

En remplaçant la zircone contenue dans la cathode par de la cérine, le problème de réactivité est à priori résolu pour cette couche, puisqu'aucune réactivité n'est à noter entre la cérine et la manganite de lanthane. La composition de la nouvelle barbotine de cathode est exposée dans le tableau VI.14.

| Composé | masse (g) |
|------------|-----------|
| LSM | 10 |
| GDC | 10 |
| graphite | 3 |
| liant 1% | 46 |
| dispersant | 1 |

TAB. VI.14 – Nouvelle composition de la barbotine de cathode

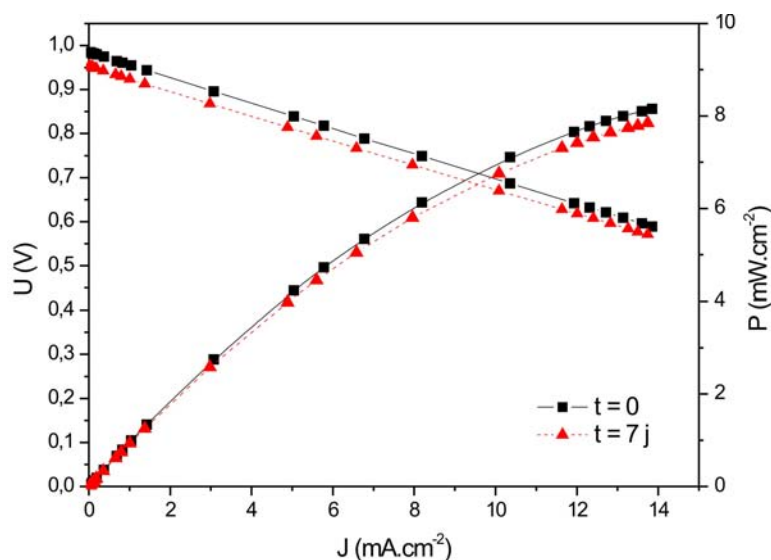
Les cathodes de ce type ont été associées aux bicouches anode-électrolyte classique pour obtenir des cellules. L'épaisseur de ces cathodes a été fixée à 200 µm. Plusieurs lots de cellules ont été cofrittés et le pourcentage de tenue au frittage est très faible. La cathode a tendance à se délaminer totalement ou partiellement ; la différence de coefficient de dilatation thermique en étant la raison (tableau VI.15¹⁵).

¹⁵[ATKINSON et SELÇUK, 1999]

| Composé | Coefficient de dilatation thermique (10^{-6}K^{-1}) |
|---------|---|
| YSZ | 11,19 |
| GDC | 13,38 |

TAB. VI.15 – Coefficients de dilatation thermique

Les techniques employées pour améliorer le co-frittage entre l'anode et l'électrolyte ne sont pas toutes utilisables. Seule l'introduction d'un porogène de granulométrie élevée a été appliquée pour des raisons pratiques ; il en est en effet impossible de co-couler la cathode avec la bicouche anode-électrolyte. Cependant, même l'utilisation d'une résine pour augmenter la porosité n'a pas apporté une amélioration systématique du co-frittage. Une cellule intacte a été obtenue ; elle nous a permis de déterminer la densité de puissance pouvant être délivrée avec ce nouveau type de cellule. Le protocole de caractérisation électrique suivi est celui décrit dans le paragraphe IV.3.2.b). Les courbes $U=f(I)$ et $P=g(I)$ obtenues au temps initial et après une semaine de fonctionnement sont présentées sur la figure VI.25.

FIG. VI.25 – Courbes $U=f(I)$ et $P=g(I)$ d'une cellule contenant de la cérine dans la cathode

A 0,7 V, la densité de puissance obtenue initialement est de l'ordre de 6,9 mW.cm². Après une semaine de fonctionnement, cette densité de puissance est passée à 6,3 mW.cm², soit une perte de 8,6 %. Les performances de ce nouveau type de cellule ne sont donc pas supérieures à celles obtenues avec une cellule classique constituée uniquement de zircone et de manganite de lanthane à la cathode. Le facteur limitant, qui affecte le plus les propriétés électriques, n'est donc pas la réactivité au sein de la cathode.

Le fait d'avoir remplacé la zircone de la cathode n'empêche pas la réaction entre le LSM de la cathode et la zircone de l'électrolyte. C'est pourquoi on a décidé de modifier le matériau d'électrolyte.

VI.4.2 Introduction dans l'électrolyte

L'utilisation d'un électrolyte en cérine dopée au gadolinium peut être envisagée mais il existe une contre-indication ; ce matériau présente la propriété de se réduire partiellement en atmosphère réductrice. Cette modification du degré d'oxydation du cérium entraîne une modification de la valence des sites de cérium et augmente la conductibilité électronique du matériau. A 800 °C, la limite basse du domaine d'ionicté est 10⁻¹² atmosphère en oxygène. La pression partielle en oxygène dans le compartiment

anodique est plus faible, par conséquent la part de conduction électronique de l'électrolyte augmente, ce qui entraîne une chute du potentiel aux bornes de la cellule, qui est estimée à 30-40 %¹⁶.

Malgré cette limitation, plusieurs cellules constituées d'un électrolyte en cérine ont été réalisées. La composition de la barbotine d'électrolyte est donnée dans le tableau VI.16.

| Composé | masse (g) |
|------------|-----------|
| GDC | 30,0 |
| liant 1% | 20,0 |
| dispersant | 1,3 |

TAB. VI.16 – Nouvelle composition de la barbotine d'électrolyte

Malgré la faible taille de grains (≈ 200 nm), les températures de frittage sélectionnées (entre 1200 et 1450 °C) n'ont pas suffi pour densifier l'électrolyte (figure VI.26) : de ce fait, le manganèse contenu dans la cathode a pu très facilement diffuser en phase gazeuse au travers de l'électrolyte pour complètement polluer l'anode, ce qui avait d'ailleurs déjà été observé dans des observations précédentes¹⁷.

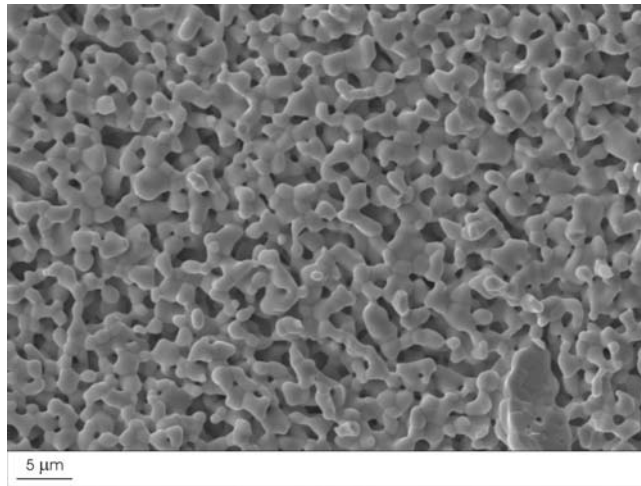


FIG. VI.26 – Electrolyte en GDC mal densifié après un frittage à 1450 °C

Cette pollution est mise en évidence par analyse EDS sur un grain d'oxyde de nickel de l'anode (tableau VI.17 et figure VI.27).

| Elément | % massique | Erreure | % molaire |
|---------|------------|---------|-----------|
| O | 21,29 | 0,39 | 55,86 |
| Ca | 3,32 | 0,08 | 3,47 |
| Mn | 1,63 | 0,31 | 1,24 |
| Ni | 21,08 | 0,70 | 15,08 |
| Y | 8,64 | 0,53 | 4,08 |
| Zr | 44,04 | 0,63 | 20,27 |
| Totale | 100 | — | 100 |

TAB. VI.17 – Analyse EDS réalisée sur une anode polluée

¹⁶[BADWAL S.P.S., 1994]

¹⁷[SANSEAU, 2002]

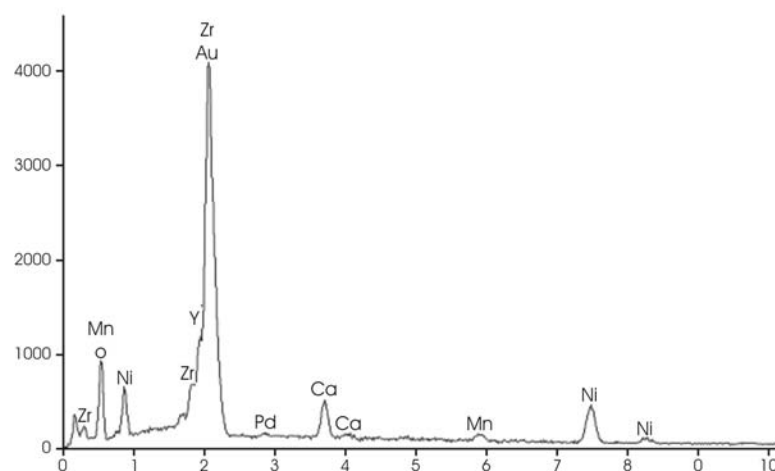


FIG. VI.27 – Analyse EDS réalisée sur une anode polluée

Le même type d'analyse sur un grain de cérine de l'électrolyte ne permet pas de mettre en évidence la présence de manganèse à ce niveau de la cellule (tableau VI.18 et figure VI.28). Cependant étant données les valeurs très proches d'énergie entre les pics du manganèse et ceux du cérium et de l'oxygène, respectivement 6 keV et 0,5 keV, une faible quantité ne peut pas être détectée.

| Element | % massique | Erreure | % molaire |
|---------|------------|---------|-----------|
| O | 13,7 | 0,20 | 58,43 |
| Ca | 0,1 | 0,05 | 0,17 |
| Mn | 0 | — | 0 |
| Ce | 74,84 | 0,75 | 36,45 |
| Sm | 0,88 | 0,52 | 0,4 |
| Gd | 10,47 | 1,05 | 4,54 |
| Total | 100 | — | 100 |

TAB. VI.18 – Analyse EDS réalisée sur un électrolyte en cérine

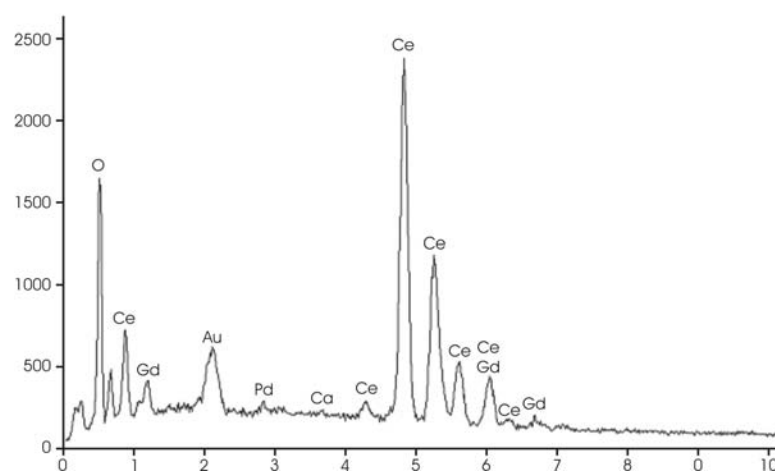


FIG. VI.28 – Analyse EDS réalisée sur l'électrolyte d'une cellule où l'anode est polluée par le manganèse

Suite aux tentatives infructueuses d'obtenir une cellule avec un électrolyte dense en cérine, l'utilisation conjointe de zircone et de cérine fut envisagée. L'association de ces deux matériaux se traduit par deux couches successives, une en zircone du côté anodique et l'autre en cérine du côté cathodique, qui forment ainsi un électrolyte protégé de toute réaction avec la cathode ¹⁸. Cependant l'utilisation d'un tel électrolyte semble compromise par la différence de coefficients de dilatation entre YSZ et GDC qui entraîne une fissuration de la couche de zircone ¹⁹. De plus il n'est pas envisageable de réaliser une telle bi-couche avec notre procédé puisqu'il faudrait couler des épaisseurs de l'ordre de 40 μm , ce qui est en dessous de la limite de notre procédé pour laquelle la surface des bandes devient mauvaise. Par conséquent, la poudre de cérine a été ajoutée à celle de zircone pour réaliser un électrolyte "composite". Ce mélange nous expose toutefois au risque de voir apparaître au sein de l'électrolyte une phase provenant de l'interdiffusion des éléments de chacun des matériaux. Cette phase présente une mauvaise propriété de conductibilité ionique (tableau VI.19 ²⁰).

| Composé | $\sigma(\text{S.cm}^{-1})$ à 800 °C |
|--|-------------------------------------|
| GDC | 0,087 |
| YSZ | 0,054 |
| phase parasite ($\text{Ce}_{0,37}\text{Zr}_{0,38}\text{Gd}_{0,18}\text{Y}_{0,07}\text{O}_{1,87}$) | 0,00125 |

TAB. VI.19 – Conductibilité ionique des différentes phases présentes

Afin d'éviter un réseau percolant de cérine, pour empêcher ainsi toute dégradation des propriétés de conductibilité ionique, la cérine a été introduite de façon à ne pas dépasser 33 % en volume. La barbotine utilisée pour l'électrolyte présente la composition du tableau VI.20.

| Constituant | masse (g) |
|-------------|-----------|
| YSZ | 20,0 |
| GDC | 10,0 |
| liant 1 % | 20,0 |
| dispersant | 1,3 |

TAB. VI.20 – Composition de la barbotine utilisée pour l'élaboration d'un électrolyte mixte YSZ-GDC

La différence de coefficient de dilatation thermique évoquée précédemment n'a pas permis d'obtenir des cellules intactes après frittage ; une fissuration transverse de la cellule est systématiquement apparue.

VI.4.3 Conclusion sur l'utilisation de la cérine

Les différentes tentatives d'introduction de la cérine dans les cellules afin de limiter la réactivité à l'interface électrolyte-cathode et au sein de la cathode, n'auront pas été suffisantes pour améliorer les performances des cellules obtenues ; malgré l'élimination de la phase parasite de la cathode.

VI.5 Conclusion sur les diverses modifications apportées au procédé

A cette étape de l'étude, le problème de vieillissement de l'anode a été résolu. Cependant, dans le but d'améliorer la tenue mécanique au frittage des cellules, plusieurs tentatives de modification ont été apportées au procédé et à la microstructure :

¹⁸[TOMPSETT et SAMMES, 1997]

¹⁹[METHA et XU, 1998]

²⁰[TSOGA et al., 2000]

- introduction d'une macroporosité dans l'anode pour abaisser le module d'Young apparent,
- introduction de nanopoudre de zircone pour abaisser la température de frittage,
- introduction de cérine dopée gadolinium dans l'électrolyte et la cathode.

Les tentatives n'ont pas conduit aux résultats escomptés ; cependant, il nous semble, que la voie d'introduction de nanopoudres, dont il conviendrait d'étudier plus longuement le conditionnement initial et la taille, est une solution prometteuse. Le temps et la quantité de matériau nous ont manqué lors de notre tentative d'introduction de cérine, mais là aussi cette voie apparaît d'avenir pour un procédé comme celui qui fait l'objet de ce travail.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le travail présenté ici fait suite à une première étude dont l'objectif était de montrer qu'avec une seule technique d'élaboration à faible coût, le coulage en bande, et un seul cycle de frittage, il était possible de réaliser des cellules de piles à combustible à oxyde solide destinées à fonctionner à des températures intermédiaires : typiquement entre 700 et 800 °C. Le but de la présente étude était d'utiliser ce procédé pour d'obtenir des empilements anode - électrolyte - cathode ayant des performances proches de celles des cellules du commerce ou développées par d'autres laboratoires de recherche à l'aide d'autres techniques de fabrication.

Dans un premier temps, bien que nous ayons obtenu des microstructures similaires à celles rencontrées dans la littérature, les performances électriques sont apparues inférieures à celles fixées dans le cahier des charges, c'est-à-dire de l'ordre de 100 mW.cm⁻². Un important travail de caractérisation a donc été mené pour déterminer les différentes origines de cette faible densité de puissance.

L'investigation microstructurale a été conduite grâce à l'utilisation complémentaire de la microscopie électronique à balayage et de la microscopie électronique en transmission. Elle a mis en évidence l'apparition de deux phases parasites isolantes à l'interface électrolyte - cathode et au sein même de la cathode. Ces phases sont produites par réaction de la zircone avec les oxydes de lanthane et de strontium résultant de la déstabilisation du manganite de lanthane après diffusion du manganèse vers la zircone yttrée. En bloquant le passage des ions O²⁻ et des électrons, la cathode ne permet plus la réduction de l'oxygène et son passage vers le compartiment anodique via l'électrolyte. D'autre part, une agglomération rapide des grains de nickel dans l'anode au cours du fonctionnement a été révélée. Cette modification de microstructure entraîne une perte de percolation du réseau de nickel et une diminution de la densité de points triples. Ces deux phénomènes limitent la réaction entre l'hydrogène et les ions oxoniums dans une fraction volumique réduite de l'anode.

Des techniques de caractérisations électriques ont aussi été employées grâce à un montage sous hydrogène réalisé pour cette étude. La spectroscopie d'impédance a permis de quantifier l'influence de la pollution de l'électrolyte par le calcium et le manganèse lors de l'élaboration. Une fois ces différents problèmes isolés, d'autres techniques électriques, comme les mesures de résistivité et la détermination de densités de puissance, ont permis d'évaluer l'impact des modifications apportées au procédé et à la microstructure.

Un important travail expérimental de modification des paramètres du procédé a été effectué. Tout d'abord, le problème de vieillissement a été analysé, puis compris : une parade a été trouvée par le changement de granulométrie de la poudre de NiO de départ, ce qui a permis de stabiliser complètement le niveau de performance. Le problème de réactivité a été abordé de deux manières, d'une part en essayant d'abaisser la température de co-frittage par l'emploi d'agents de frittage ou d'une nano poudre de zircone yttrée et d'autre part en changeant l'un des deux matériaux en cause. La deuxième approche du problème est de remplacer l'un des deux matériaux, à savoir la zircone yttrée. Ces deux approches n'ont pas conduit aux résultats espérés, en grande partie en raison de la très faible quantité de matière (nanopoudre de zircone, ou cérine) à notre disposition quasi-incompatible avec le procédé pour un effet d'échelle (par exemple : impossibilité de broyer quelques grammes de poudre au turbulax). Les deux voies nous apparaissent cependant potentiellement porteuses de progrès, malgré quelques problèmes non résolus aujourd'hui (incompatibilité mécanique et co-frittage difficile pour la cérine, densification d'une barbotine à base de nanopoudre).

Il n'a pas été possible avec les moyens déployés d'améliorer les performances électriques des cellules. Cependant, le procédé a été pensé avec un souci d'adaptabilité à d'autres composés. Pour conserver un unique cycle de frittage, il faudra s'attarder sur les propriétés mécaniques et chimiques de ces matériaux. Une faible différence de coefficient de dilatation thermique est souhaitable entre les trois couches afin de limiter les contraintes mécaniques lors du frittage des cellules. Une compatibilité chimique est l'autre paramètre essentiel surtout si la température de frittage employée reste élevée.

Le remplacement de la zircone n'a pas apporté d'amélioration des performances électriques. Le manganite de lanthane dopé au strontium, qui est le matériau à l'origine des problèmes de réactivité et de diffusion du manganèse dans la zircone, doit donc être remplacé par un composé qui sera plus compatible avec une température de frittage élevée. Les ferromanganites de lanthane strontium semblent être de bons candidats pour réaliser une cathode. Leur coefficient de dilatation thermique ($10,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) est très proches de celui de la zircone ($10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) et ils présentent une réactivité plus faible en présence de zircone yttrée que le manganite de lanthane dopé strontium. Son utilisation ne nécessitera pas de modification notable du procédé en raison du comportement mécanique proche de celui de LSM.

D'autre part, le procédé développé permet d'obtenir actuellement une bonne interface entre l'anode et l'électrolyte, et cela malgré un comportement mécanique différent entre ces deux couches. Il pourrait donc être intéressant de mettre à profit cette expérience pour introduire un nouveau matériau d'anode. Le chromite de lanthane dopée au strontium est particulièrement adaptée lors de l'utilisation du gaz naturel comme carburant ; elle permet de réaliser le reformage interne direct sans rencontrer les fréquents problèmes de pollution lorsqu'un catalyseur de vaporeformage lui est adjoint.

Enfin, l'utilisation de céramiques conductrices protoniques, comme $SrCeO_3$ ou $BaCeO_3$, est aussi envisagée pour réaliser des cellules où l'électrolyte conduirait les protons et non plus les ions oxygène comme dans les SOFC.

Bibliographie

- [APPEL et al., 2001] APPEL C.C., BONANOS N., HORSWELL A., ET LINDEROTH S. (2001). *Ageing behaviour of zirconia stabilised by yttria and manganese oxide*. Journal of Materials Science, vol. 36, pp 4493–4501.
- [ATKINSON et SELÇUK, 1999] ATKINSON A. ET SELÇUK A. (1999). *Residual stress and fracture of laminated ceramic membranes*. Acta Metallurgica, vol. 47(3), pp 867–874.
- [BADWAL S.P.S., 1994] BADWAL S.P.S. (1994). *Electrolyte materials for high temperature SOFC*. In : First EUROPEAN FUEL CELL FORUM, éd. BOSSEL U., pp 399–414. European Fuel Cell Forum.
- [BRUGNONI et al., 1995] BRUGNONI C., DUCATI U., ET SCAGLIOTTI M. (1995). *SOFC cathode/electrolyte interface. Part I : Reactivity between $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ and $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$* . Solid State Ionics, vol. 76, pp 177–182.
- [CASSIDY et al., 1996] CASSIDY M., KENDALL K., ET LINDSAY G. (1996). *Lower Temperature SOFCs Utilizing Screen Printed Electrolytes*. In : Second EUROPEAN FUEL CELL FORUM, éd. THORSTENSEN B., pp 667–676. European Fuel Cell Forum.
- [CASSIDY et al., 1994] CASSIDY M., LINDSAY G., ET KENDALL K. (1994). *Production of YSZ-Based Planar Solid Oxide Fuel Cells with Operating Temperatures of 750 to 800 °C by Thick Film Methods*. In : First EUROPEAN FUEL CELL FORUM, éd. BOSSEL U., pp 577–586. European Fuel Cell Forum.
- [CHAN et al., 2001] CHAN S.H., KHOR K.A., ET ZIA Z.T. (2001). *A complete polarization model of a SOFC and its sensitivity to the change of cell component thickness*. Journal of Power Sources, vol. 93, pp 130–140.
- [CHOUR et al., 1997] CHOUR K.W., CHEN J., ET XU R. (1997). *Metal-organic vapor deposition of YSZ electrolyte layers for solid fuel cell applications*. Thin Solid Films, vol. 304, pp 106–112.
- [CLAUSEN et al., 1994] CLAUSEN C., BAGGER C., BILDE-SØRENSEN B., ET HORSEWELL A. (1994). *Microstructural and microchemical characterization of the interface between $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ and Y_2O_3 -stabilized ZrO_2* . Solid State Ionics, vol. 70-71, pp 59–64.
- [DE BOER et al., 2000] DE BOER B., GONZALEZ M., BOUWMEESTER H.J.M., ET VERWEIJ H. (2000). *The effect of the presence of fine YSZ particles on the performance of porous nickel electrodes*. Solid State Ionics, vol. 127, pp 269–276.
- [DECORSE, 1997] DECORSE P. (1997). *Etude comparative des propriétés de surface et de volume d'oxydes de type perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$* . Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne. Soutenue.
- [DÉPORTES et al., 1994] DÉPORTES C., DUCLOT M., FABRY P., FOULETIER J., HAMMOU A., KLEITZ M., SIEBERT E., ET SOUQUET J.-L. (1994). *Electrochimie des solides*. Presses Universitaires de Grenoble.
- [DUSASTRE et KILNER, 1999] DUSASTRE V. ET KILNER J.A. (1999). *Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications*. Solid State Ionics, vol. 126, pp 163–174.
- [GARDNER et al., 2000] GARDNER F.J., DAY M.J., BRANDON N.P., PASHLEY M.N., ET CASSIDY M. (2000). *SOFC technology development at Rolls-Royce*. Journal of Power Sources, vol. 86, pp 122–129.

- [GROVE, 1839] GROVE W.R. (1839). *On voltaic series and combination of gases by platinum*. Philosophical Magazin, vol. 14, pp 127–130.
- [ITO et al., 1997] ITO H., YAMAMOTO T., MORI M., HORITA T., SAKAI N., YOKOKAWA H., ET DOKIYA M. (1997). *Configurational and Electrical Behavior of Ni-YSZ Cermet with Novel Microstructure for Solid Oxide Fuel Cell Anodes*. Journal of Electrochemical Society, vol. 144, pp 641–646.
- [JIA et al., 2002] JIA Y., KANNO Y., ET XIE Z-P. (2002). *New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate*. Journal of European Ceramic Society, vol. 22, pp 1911–1916.
- [JONES, 1998] JONES A.C. (1998). *MOCVD of Electroceramic Oxides : A Precursor Manufacturers Perspective*. Chemical Vapor Deposition, vol. 4, pp 169–179.
- [KAWADA et YOKOKAWA, 1997] KAWADA T. ET YOKOKAWA H. (1997). *Materials and characterization of SOFC*. Key Engineering Materials, vol. 125-126, pp 187–248.
- [KIM et CHOI, 2000] KIM J.H. ET CHOI G.M. (2000). *Mixed ionic and electronic conductivity of $[(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}]_{1-y}(\text{MnO}_{1.5})_y$* . Solid State Ionics, vol. 130, pp 157–168.
- [KONDOH et KAWASHIMA, 1998] KONDOH J. ET KAWASHIMA T. (1998). *Effect of aging on yttria-stabilized-zirconia*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 145, pp 1527–1560.
- [KRÖGER, 1966] KRÖGER F.A. (1966). *Electronic conductivity of calcia-stabilized zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 49, pp 215–218.
- [LYBYE et al., 2000] LYBYE D., POULSEN F.W., ET MOGENSEN M. (2000). *Conductivity of A- and B-site doped LaAlO_3 , LaGaO_3 , LaScO_3 and LaInO_3 perovskites*. Solid State Ionics, vol. 128, pp 91–103.
- [METHA et XU, 1998] METHA K. ET XU R. (1998). *Two layers fuel cell electrolyte structure by sol gel processing*. Journal of Sol Gel Science and Technology, vol. 11, pp 203–207.
- [MINH, 1993] MINH N.Q. (1993). *Ceramic fuel cells*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 76(3), pp 563–588.
- [MOGENSEN et SKAARUP, 1996] MOGENSEN M. ET SKAARUP S. (1996). *Kinetic and geometric aspects of SOFC electrodes*. Solid State Ionics, vol. 86-88, pp 1151–1160.
- [OMATETE et al., 1991] OMATETE O.O., JANNEY M.A., ET STREHLOW R.A. (1991). *Gelcasting - A new ceramic forming process*. American Ceramic Society Bulletin, vol. 70(10), pp 1641–1649.
- [PAL et SINGHAL, 1990] PAL U. ET SINGHAL S.C. (1990). *Electrochemical Vapor Deposition of Yttria Stabilized Zirconia*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 137, pp 2937–2945.
- [SANSÉAU, 2002] SANSÉAU O. (2002). *Elaboration et étude d'éléments pour piles à combustible à oxydes solides*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Soutenue.
- [SIMWONIS et al., 2000] SIMWONIS D., TIETZ F., ET STÖVER D. (2000). *Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, vol. 132, pp 241–251.
- [TAKAHASHI et al., 1986] TAKAHASHI Y., KAWAE T., ET NASU M. (1986). *Chemical vapour deposition of undoped and spinel-doped cubic zirconia film using organometallic process*. Journal of Crystal Growth, vol. 74, pp 409–415.
- [TIMOSHENKO et GERE, 1991] TIMOSHENKO S.P. ET GERE J.M. (1991). *Mechanics of materials*. Chapman and Hall.
- [TOMPSETT et SAMMES, 1997] TOMPSETT G.A. ET SAMMES N.M. (1997). *Ceria-Yttria stabilized composite systems for application as low temperature electrolytes*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 80(12), pp 3181–3186.
- [TSOGA et al., 2000] TSOGA A., GUPTA A., NAOUMIDIS A., ET NIKOLOPOULOS P. (2000). *Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces : regarding their application for SOFC technology*. Acta Materialia, vol. 48, pp 4709–4714.

- [VAN BERKEL F.P.F. et al., 1998] VAN BERKEL F.P.F., DE GOER B., SCHIPPER G.S., ET CHRISTIE G.M. (1998). *Optimisation of anode materials for use in a SOFC system*. In : Third EUROPEAN FUEL CELL FORUM, éd. STEVENS P., pp 279–290. European Fuel Cell Forum.
- [VAN HERLE et VASQUEZ, 2004] VAN HERLE J. ET VASQUEZ R. (2004). *Conductivity of Mn and Ni-doped stabilized zirconia electrolyte*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 24, pp 1177–1180.
- [VAN HERLE J., 1994] VAN HERLE J. (1994). *Selected results from a study of single SOFC components*. In : First EUROPEAN FUEL CELL FORUM, éd. BOSSEL U., pp 493–502. European Fuel Cell Forum.
- [VASCONCELOS et LABRINCHA, 1998] VASCONCELOS P.V. ET LABRINCHA J.A. (1998). *Processing of diatomite from colloidal suspensions : tape casting*. British Ceramic Transactions, vol. 97(5), pp 214–221.
- [VERKERK et al., 1982] VERKERK M.J., WINNUST A.J.A., ET BURGGRAAF A.J. (1982). *Effect of impurities on sintering and conductivity of YSZ*. Journal of Materials Science, vol. 17, pp 3113–3122.
- [YAMANE et HIRAI, 1989] YAMANE H. ET HIRAI J. (1989). *Yttria stabilized zirconia transparent films prepared by chemical vapor deposition*. Journal of Crystal Growth, vol. 94, pp 880–884.
- [YOKOKAWA et al., 1990] YOKOKAWA H., SAKAI N., KAWADA T., ET DOKIYA M. (1990). *Thermodynamic analysis on interface between perovskite electrode and YSZ electrolyte*. Solid State Ionics, vol. 40-41, pp 398–401.

ANNEXES

Annexe A

Analyse d'image

Il est possible par analyse d'images d'obtenir plusieurs informations sur la morphologie d'un échantillon. Pour cela il est nécessaire de réaliser des images en microscopie électronique à balayage sur un échantillon polli. L'utilisation du détecteur d'électrons rétro diffusés est recommandée pour éliminer les irrégularités de surface. De plus l'intérêt de ce détecteur réside dans sa capacité à donner un contraste en fonction de la nature chimique du matériau. Les électrons sont plus facilement retro-diffusés lorsqu'ils rencontrent des éléments de numéro atomique élevé. Ainsi, les zones claires d'une image correspondent aux phases d'un matériau qui contiennent les éléments chimiques de haute masse atomique molaire (figure A.1).

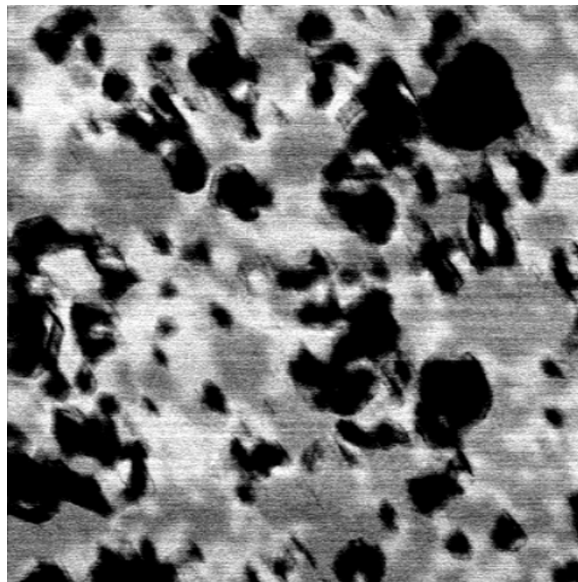


FIG. A.1 – Image obtenue grâce au détecteur d'électrons rétro-diffusés

Dans le cas d'un matériau poreux, les porosités étant remplies de résine organique, elles sont représentées par les zones sombres de l'image (figure A.1).

Dans la présente étude, l'information intéressante obtenue par analyse d'image est la fraction volumique de chaque phase présente dans les matériaux observés. Pour avoir accès à cette donnée, il est nécessaire de passer par plusieurs étapes. La première est le seuillage, elle consiste à fixer les valeurs en terme de niveau de gris qui regroupent tous les pixels représentant un seul matériau (figure A.2).

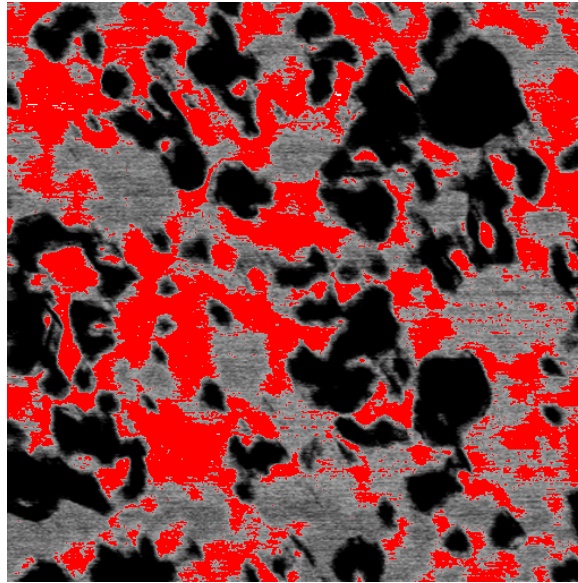


FIG. A.2 – Sélection des parties de l'image correspondant à un matériau : zones rouges

Une fois ces bornes fixées, l'image est transformée de telle façon à changer les pixels sélectionnés en pixels noirs, le reste de l'image devient des pixels blancs (figure A.3).

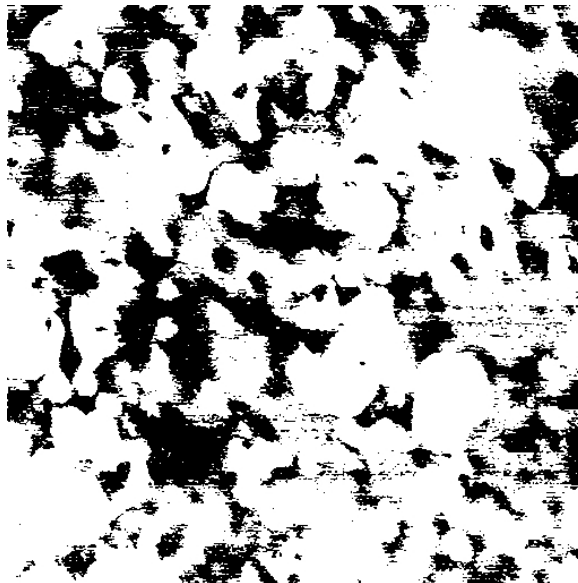


FIG. A.3 – Image brute obtenue après seuillage

Le logiciel utilisé pour réaliser ces opérations est Scion Image[®]. Pour affiner le résultat du seuillage, particulièrement dans le cas des observations à faible grossissement, il est possible de réaliser une opération destinée à diminuer le bruit, c'est à dire, éliminer tous les pixels isolés. L'opération utilisée s'appelle une ouverture, elle correspond à la succession de N cycle d'érosion de paramètre n et de N cycle de dilatation de paramètre n (figure A.4).

Une érosion de paramètre n consiste à vérifier pour chaque pixel blanc le nombre de voisin de même couleur. Si ce nombre est inférieur au paramètre n alors le pixel change de couleur et devient noir, dans le cas contraire il reste blanc (figure A.5)).

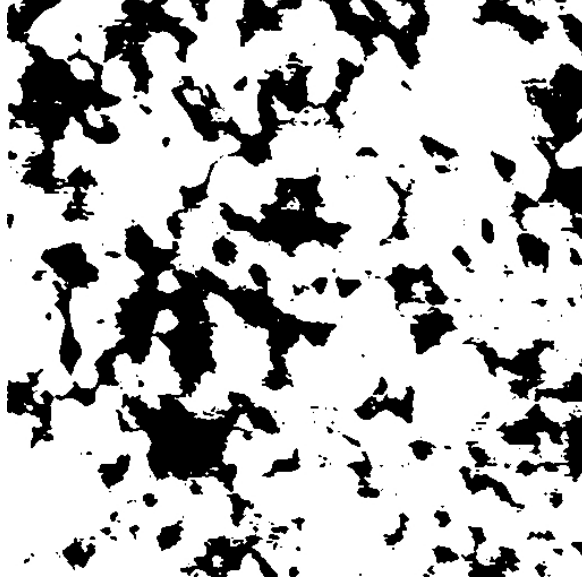


FIG. A.4 – Diminution du bruit grâce à l'opération ouverture

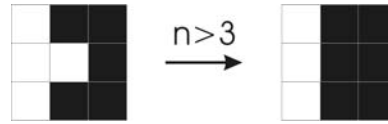


FIG. A.5 – Diminution du bruit grâce à l'opération érosion

Une dilatation correspond à l'opération inverse, pour chaque pixel noir de l'image, le nombre de voisins de même couleur est comptabilisé, si celui-ci est inférieur au paramètre n alors le pixel devient blanc, dans le cas contraire il ne change pas de couleur (figure A.6)).

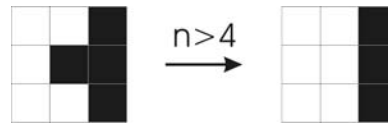


FIG. A.6 – Diminution du bruit grâce à l'opération dilatation

En appliquant ces opérations à l'image de la figure A.1, on peut déterminer les fractions surfacique pour chaque phase : la zircone (grains clairs), l'oxyde de nickel (grains gris) et la porosité (partie noire). Pour cela la valeur moyenne du pixel d'une image traitée est calculée et en utilisant la formule suivante il est possible de connaître la fraction surfacique de pore ou de matière.

$$\overline{niv} = \frac{255 \cdot nbre_{noir} + 0 \cdot nbre_{blanc}}{nbre_{noir} + nbre_{blanc}} \quad (A.1)$$

$$\%_{noir} = \frac{nbre_{noir}}{nbre_{noir} + nbre_{blanc}} = \frac{\overline{niv}}{255} \quad (A.2)$$

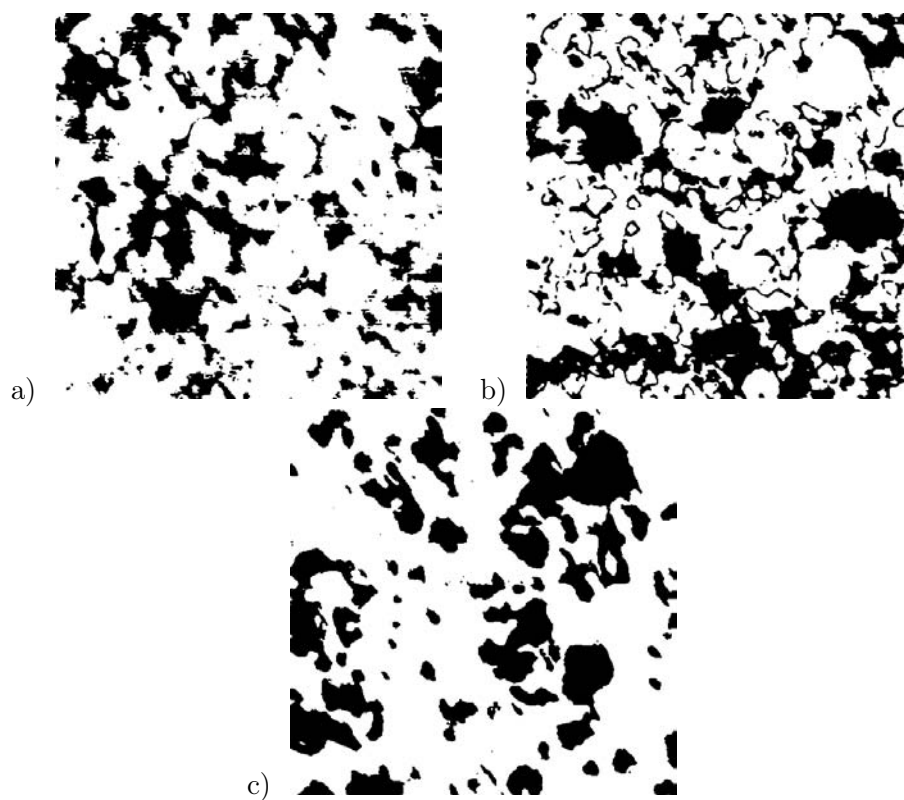


FIG. A.7 – Séparation des phases : a) YSZ, b) NiO et c) porosité

Voici les résultats obtenus :

| Phase | Fraction surfacique |
|----------|---------------------|
| YSZ | 29,9 |
| NiO | 38,3 |
| Porosité | 31,8 |

Annexe B

Notation de Kröger-Vink

Cette notation permet de décrire l'état d'un site au sein d'une structure cristalline connue. Elle est adaptée pour rendre compte des défauts de structure comme les lacunes et les éléments d'insertion.

Ecriture

$$\text{Espèce} \overset{\text{charge effective}}{\underset{\text{site}}{\quad}} \quad (\text{B.1})$$

Éléments de structure pour un oxyde

| Position dans le réseau | Site cationique | Site de l'oxygène |
|-------------------------|-----------------|-------------------|
| Normal | M_M | O_O |
| Lacune | V_M | V_O |
| Interstitial | M_i | O_i |
| Antistrukture | O_M | M_O |
| Impureté (substitution) | Me_M | X_O |
| Impureté (insertion) | Me_i | X_i |

Charge effective

La charge effective d'un élément de structure correspond à la différence entre la charge réelle de l'élément présent sur le site et la charge normale du site considéré.

$$q_e = q_r - q_n \quad (\text{B.2})$$

Avec q_e : la charge effective

q_r : la charge de l'élément

q_n : la charge normale du site

Un symbole est associé à chaque type de charge effective, un point lorsqu'elle est positive, une virgule lorsqu'elle est négative et lorsqu'elle est nulle, c'est un "x" qui est utilisé.

| Charge effective | Symbole associé |
|------------------|-----------------|
| $q_e > 0$ | . |
| $q_e < 0$ | ' |
| $q_e = 0$ | x |

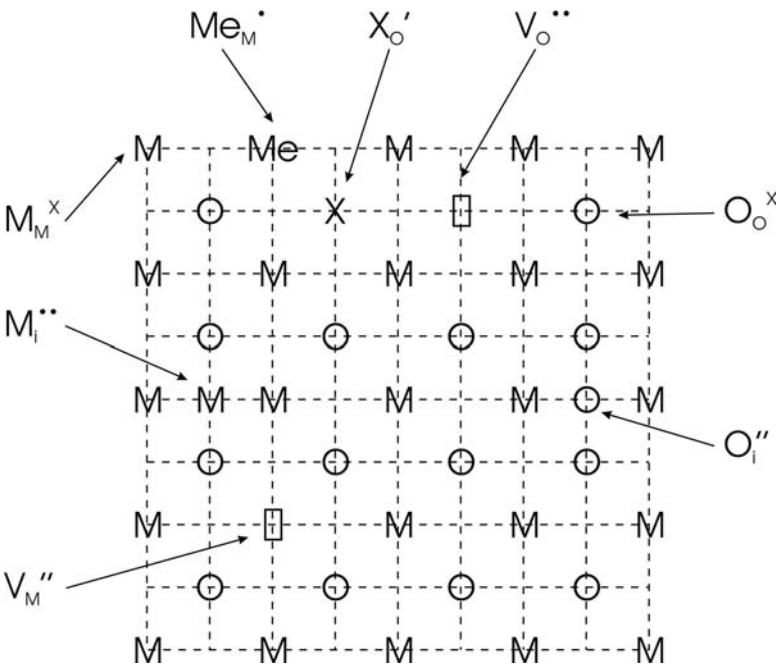


FIG. B.1 – Éléments de structure écrits selon la notation de Kröger et Vink dans un oxyde MO considéré comme un cristal ionique

Exemple : YSZ

Espèces présentes : Zr^{4+} , Y^{3+} , O^{2-} et V_O .

| Espèce | q_r | q_n | q_e | Espèce <small>charge effective site</small> |
|-----------|-------|-------|-------|---|
| Zr^{4+} | +4 | +4 | 0 | Zr_{Zr}^x |
| Y^{3+} | +3 | +4 | -1 | Y'_{Zr} |
| O^{2-} | -2 | -2 | 0 | O_O^x |
| V_O | 0 | -2 | +2 | V_O'' |